



**3d ve BAZI 4d GEÇİŞ METALLERİNİN
K X-IŞINI ŞİDDET ORANLARININ VE XRF
PARAMETRELERİNİN SICAKLIĞA
BAĞLI İNCELENMESİ**

Esra KAVAZ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

2016

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**3d ve BAZI 4d GEÇİŞ METALLERİNİN K X-IŞINI ŞİDDET
ORANLARININ VE XRF PARAMETRELERİNİN SICAKLIĞA
BAĞLI İNCELENMESİ**

Esra KAVAZ

**FİZİK ANABİLİM DALI
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

ERZURUM

**2016
Her Hakkı Saklıdır**



TEZ ONAY FORMU

**3d VE BAZI 4d GEÇİŞ METALLERİNİN K X-IŞINI ŞİDDET ORANLARININ VE XRF
PARAMETRELERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR danışmanlığında, Esra KAVAZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 09/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Süleyman BOLAT

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **21.07/2016** tarih ve **27/.../22** nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerinde Doktora Öğrenim Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2012/460

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

3d ve BAZI 4d GEÇİŞ METALLERİNİN K X-IŞINI ŞİDDET ORANLARININ VE XRF PARAMETRELERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI İNCELENMESİ

Esra KAVAZ

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Moleküler Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

Bu çalışmada, ilk seri geçiş metalleri Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn ve ikinci seri geçiş metallerinden Y, Zr, Nb ve Mo elementlerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları, 100 mCi şiddetinde ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile uyarılarak sıcaklığa bağlı in-situ olarak belirlendi. 500°C sıcaklığa kadar yükseltilebilen bir sıcaklık kontrol cihazı yardımıyla, ölçüme hazırlanan numunelerin 50°C'lik adımlarla değiştirilen sıcaklıklarda bir Si(Li) katıhal X-ışını detektörü kullanılarak K X-ışını emisyon spektrumları elde edildi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen spektrumların değerlendirilmesi ile herbir elementin K X-ışını üretim tesir kesitleri, $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$, FWHM (yarı maksimumdaki tam genişlik) değerleri, asimetri indeksi (A_s), pik tepesi enerjileri ve kaymaları (ΔE) sıcaklığa bağlı olarak tespit edildi. Ayrıca Cu, Ni, Co, Fe, Cr ve Ti elementleri için orbitallerdeki elektron sayısı değişimlerini belirlemek amacıyla hesaplanan $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları multikonfigürasyon Dirac-Fock hesaplamalarının sonuçları ile karşılaştırıldı.

Geçiş metallerinin sıcaklığa bağlı olarak $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarında ve diğer XRF parametrelerinde değişim olduğu ve sıcaklıktan etkilendiği gözlenmiştir. 2p-1s seviyeleri arasındaki geçişler sonucu oluşan $K\alpha$ X-ışınları, 4d, 4p, 3d, 3p-1s seviyeleri arasındaki geçişler sonucu oluşan $K\beta$ ışınlarına nazaran artan sıcaklıktan daha az etkilenmiştir. Elementten elemente farklılık göstermesine rağmen, $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları genel olarak artma eğilimindedir. Ancak elementlerin elektronik konfigürasyonuna bağlı olarak Y, Zn, Cu gibi elementlerin artan sıcaklıkla şiddet oranlarında farklı bir eğilim gözlenmiştir. Ayrıca bazı elementlerin spektrumlarının FWHM, A_s ve pik tepesi enerjilerinde sıcaklığa bağlı olarak anlamlı değişimler gözlenmiştir. Bu sonuçlar K X-ışını şiddet oranlarının ve XRF parametrelerinin in-situ olarak sıcaklığa bağlı değişiminin incelendiği ilk çalışma olması açısından önem taşımaktadır.

2016, 118 sayfa

Anahtar Kelimeler: $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı, geçiş metali, sıcaklık, üretim tesir kesiti, asimetri indeksi, FWHM, pik enerjisi, in-situ.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF K X-RAY INTENSITY RATIOS AND XRF PARAMETERS OF SOME 4d AND 3d TRANSITION METALS DEPENDING ON THE TEMPERATURE

Esra KAVAZ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Atomic and Molecular Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

In this study, $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of the first series of transition metals “Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu” and Zn and Y, Zr, Nb and Mo from the second transition series have been determined following excitation by 59.54 keV γ -rays from a 100 mCi ^{241}Am radioactive annular source at different temperatures as in-situ. K X-ray emission spectra of the samples prepared measuring were obtained changing by 50°C increments with the aid of temperature control device which can be raised up to 500 temperature using a solid state Si (Li) X-ray detector. By evaluating of the emission spectra of the each element obtained at different temperatures, K X-ray production cross sections, $\sigma_{K\alpha}$ and $\sigma_{K\beta}$, FWHM (full width half maximum) values, asymmetry index (A_s), peak energies and shifts (ΔE) were determined depending on temperature. In addition, measured $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for Cu, Ni, Co, Fe, Cr and Ti are compared to the results of multiconfiguration Dirac-Fock calculations to obtain changes the number of electrons in the orbitals.

It is observed that X-ray intensity ratios and other parameters of the transition metals changed depending on the temperature and affected by temperature. $K\alpha$ X-rays that originate the transitions between the 2p-1s levels, less influenced in comparison with $K\beta$ X-rays that arise from the transitions between the 4d, 4p, 3d, 3p-1s levels. Although intensity ratios vary from element to element, they generally tend to increase. However, depending on electronic configuration of elements, a different trend have been observed with increasing temperature was observed in the K X-ray intensity ratios of Y, Zn, Cu. In addition, the meaningful changes have been observed in the peak energies, FWHM values and A_s of the spectra of some elements depending on the temperature. These results are important in terms of being the first study which have examined the changes of K X-ray intensity ratios and XRF parameters depending on the temperature as in-situ.

2016, 118 pages

Keywords: $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratio, transition metal, temperature, production cross section, asymmetry index, FWHM, peak energy, in-situ.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünde yapılmıŐtır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütölmesinde tecrübelerini, kıymetli bilgilerini ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR'e en içten Őukranlarımı sunarım.

ÇalıŐmalarım sırasında yapmıŐ oldukları katkılardan dolayı kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL, Sayın Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT ve Sayın Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalıŐmam boyunca bana yardımlarını esirgemeyen değerli abim Sayın Nader AHMADI'ye teşekkür ederim.

Fen Fakóltesi Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan DURAK'a ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına sađlamıŐ oldukları kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Tez çalıŐmamı verdiği bursla destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca gösterdikleri her türlü özveri ve desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkür ederim.

Esra KAVAZ

Haziran, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	9
2.1. Geçiş Metalleri ve Özellikleri	9
2.1.1. Elektronik konfigürasyonları.....	12
2.1.2. Atom ve iyonların yarıçapları.....	13
2.1.3. İyonlaşma enerjileri	14
2.1.4. Geçiş metallerinde renk.....	15
2.1.5. Manyetik özellikleri	16
2.2. X-Işınları	20
2.3.1. Sürekli X-ışınları	24
2.3.2. Karakteristik X-ışınları.....	27
2.4. Moseley Kanunu.....	31
2.5. Tesir Kesiti	33
2.6. Floresans Verim, Auger Olayı ve Coster-Kronig Geçişleri	36
2.7. Atomun Uyarılması	38
2.7.1. Sıcaklık ile uyarma.....	38
2.7.2. Optik uyarma.....	40
2.7.3. Çarpışma ile uyarma.....	40
2.8. Halojen Lambalar	41
2.9. Isıl Çiftler (Thermocouple)	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. X-Işını detektörleri	43
3.1.1. Gaz sayaçları	45

3.1.2. Yarı iletken detektörler.....	45
3.1.2.a. Si(Li) Yarı iletken detektörlerinin çalışma prensibi	46
3.1.2.b. Sayma sistemi	47
3.1.2.c. Yüksek voltaj kaynağı	48
3.1.2.d. Ön yükseltici.....	48
3.1.2.e. Yükseltici.....	49
3.1.2.f. Analog dijital dönüştürücü (ADC).....	49
3.1.2.g. Çok kanallı analizör.....	50
3.1.3. Yarı iletken detektörlerin avantajları ve dezavantajları	50
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	51
3.3. Deney Geometrisi.....	52
3.4. K X-Işını Tesir Kesitleri ve Şiddet Oranlarının Hesaplanması	53
3.5. Asimetri İndeksinin bulunması	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	57
4.1. 4d elementlerinden Y, Zr, Nb ve Mo Elementleri için Elde Edilen Bulgular ve Tartışma	59
4.2. 3d Elementleri için Elde Edilen Bulgular ve Tartışma.....	79
4.3. Bazı metaller için elde edilen Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	111
5. SONUÇ	114
KAYNAKLAR.....	116
ÖZGEÇMİŞ.....	120

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_s	Asimetri indeksi
α	İnce Yapı Sabiti
σ	Tesir Kesiti
c	Işık Hızı
e	Elektron Yüğü
<i>EDXRF</i>	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometresi
<i>FWHM</i>	Full width half maksimum
h	Plank Sabiti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	K X-ışını Şiddet Oranı
MCDF	Multi Configuration Dirac Fock
m_o	Elektronun Durgun Kütlesi
N	Avagadro Sayısı
n_{3d}	3d Elektron Sayısı
$n_{4s,4p}$	4s,4p Elektronlarının Toplam Sayısı
t	Numune Kalınlığı (gr/cm ²)
<i>XRF</i>	X-ışını Floresans
β	Öz-Soğurma Düzeltme Parametresi
μ_e	Numuneden Yayımlanan Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
μ_i	Numuneye Gelen Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
ω	Floresans Verim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. d- bloğu elementleri.....	10
Şekil 2.2. Geçiş metallerinin bağıl erime noktaları. Her serinin hemen hemen ortasında erime noktaları maksimuma ulaşır.....	11
Şekil 2.3. Çoğu d- bloğu elementi birden fazla oksidasyon durumuna sahiptir.	11
Şekil 2.4. Atomik orbitallerin atom numarasının bir fonksiyonu olarak bağıl enerjileri.....	13
Şekil 2.5. Seriler boyunca geçiş metallerinin atomik yarıçaplarının değişimi	14
Şekil 2.6. Geçiş metallerinin iyonizasyon enerjileri	15
Şekil 2.7. Geçiş metallerinin oksidasyon durumundaki değişiklikler genellikle reaksiyon sırasında renk değişikliklerine yol açar.	16
Şekil 2.8. Farklı manyetik davranış gösteren maddelerin dış manyetik alandaki davranışları	19
Şekil 2.9. Manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi.	20
Şekil 2.10. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi.....	22
Şekil 2.11. X-ışınlarının dalga tabiatına sahip olduğunu gösteren Laue'nin deneyi.	23
Şekil 2.12. Sürekli X-ışınlarının oluşumu	25
Şekil 2.13. Uyarıcı radyasyon ile iç kabuktan elektron koparılır ve atomun geçiş olan kabukları arasındaki enerji farkına eşit bir enerjiye sahip radyasyon yayımlanır.	28
Şekil 2.14. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik X-ışınları.....	30
Şekil 2.15. X-ışınının emisyon frekansı ile atom numarası arasındaki ilişki	32
Şekil 2.16. Tesir kesiti ile gelen demetin şiddeti arasındaki ilişki ve tesir kesitinin geometrik yorumu	34
Şekil 2.17. a) Karakteristik X-ışını emisyonu, b) Auger elektron emisyonu.....	37
Şekil 3.1. Yarı iletken detektör	47
Şekil 3.2. Sayma sistemi	48
Şekil 3.3. Deney geometrisi	53
Şekil 3.4. Asimetri indeksi, pik enerjisi ve FWHM parametrelerinin gösterimi.	56

Şekil 4.1. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi	58
Şekil 4.2. Mo elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	61
Şekil 4.3. Nb elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	62
Şekil 4.4. Zr elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	64
Şekil 4.5. Y elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	65
Şekil 4.6. Mo için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi ...	71
Şekil 4.7. Nb için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi ...	72
Şekil 4.8. Zr için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	74
Şekil 4.9. Y için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	75
Şekil 4.10. Zn elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	80
Şekil 4.11. Cu elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları.	81
Şekil 4.12. Ni elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	83
Şekil 4.13. Co elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları	84
Şekil 4.14. Zn için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi...96	96
Şekil 4.15. Cu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi...97	97
Şekil 4.16. Ni için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi. ..99	99
Şekil 4.17. Co için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	100
Şekil 4.18. Fe için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	102
Şekil 4.19. Mn için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	103
Şekil 4.20. Cr için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	105
Şekil 4.21. Ti için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.	106
Şekil 4.22. Bazı metaller için hava ortamında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunenin kütlelerinin değişimi	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı ilk seri geçiş metal iyonlarının hesaplanan ve gözlemlenen manyetik momentleri	18
Çizelge 2.2. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.....	29
Çizelge 2.3. Farklı tip termoçiftler ve oluşan elektromotor kuvvetler.....	42
Çizelge 4.1. Mo elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri	66
Çizelge 4.2. Nb elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri	67
Çizelge 4.3. Zr elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri	68
Çizelge 4.4. Y elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri	69
Çizelge 4.5. Zn elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	85
Çizelge 4.6. Cu elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri	86
Çizelge 4.7. Ni elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	87
Çizelge 4.8. Co elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	88
Çizelge 4.9. Fe elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	89
Çizelge 4.10. Ni, Cu ve Fe elementlerinin 3d elektron sayılarının sıcaklığa bağlı değişimi	90
Çizelge 4.11. Mn elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	91

Çizelge 4.12. Cr elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$, (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	92
Çizelge 4.13. Ti elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$, (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.	93
Çizelge 4.14. Ti, Cr ve Co elementlerinin 3d elektron sayılarının sıcaklığa bağlı değişimi	94



1. GİRİŞ

Yaşamın devam etmesi için anahtar elementler olan d- bloğu geçiş metalleri hayatımızda yüzlerce sorumluluğa sahiptir ve periyodik tablonun merkezinde bulunurlar. Geçiş metalleri dıştaki s-orbitallerinden elektron verirler fakat ekseriyetle d-orbitali elektronlarını çoklu sayıda kaybedebilirler. Bu yüzden çoğu d- bloğu elementleri çoklu oksidasyon sayısına sahiptir. Bu da d- bloğu metallerinin muhteşem katalizörler olmasına sebep olur ve birçok kimyasal tepkimenin kolaylaştırılmasında görev alırlar. Örneğin, önemli elektronik ve mekanik özellikleri olan, günümüzde en sert ve güçlü malzemeler olduğu düşünülen karbon nanotüplerin (CNT) hazırlanmasında umut verici katalizör adayları olarak son derece büyük öneme sahiptirler (Long *et al.* 2015). Fe, Ni ve Co bazen de Mo, Ru ve W, CNT büyütme için verimli katalizörler olarak kullanılır (Yağlıkçı 2012).

Geçiş metallerinin başka büyük bir özelliği de kolayca karıştırılabilmeleridir. Bu tüm d-bloğu metallerinin hemen hemen aynı atom boyutuna sahip olması dolayısıyla bir kristal yapıda kolaylıkla birbirleriyle yer değiştirmelerinden kaynaklanır. Bu özellik ise çok sayıda ve değişik özellikte malzeme elde etmek, mekaniksel ve fiziksel özellikleri değiştirmek, ısı işlemlere uygun hâle getirmek, malzeme maliyetini düşürmek, korozyondan korunmak için, bize hayatımızın her yerinde kullandığımız alaşımları kazandırmıştır. Ayrıca günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaya başlayan yüksek sıcaklıklara dayanıklı süperalaşımların oluşturulmasında da demir, krom, nikel ve kobalt elementlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Betteridge *et al.* 1974). Geçiş metalleri ve alaşımları; metal işçiliği, tıbbi uygulamalar, ısı işlem ekipmanları, nükleer güç sistemleri, uzay araçları, uçaklar, gaz türbinleri, kimyasal ve petro-kimya sanayisi, elektronik ve yapı sanayisi, sensörler ve veri toplama medyası materyalleri vb. uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

Kompleks sistemlerin fiziğini anlayabilmek ve gelecekteki teknolojilerde etkili bir şekilde kullanabilmek için sistemlerin elektronik ve manyetik yapısının detaylı

analizleri gerekmektedir. Bu yüzden sistemlerde geçiş metallere önemini ve etkisini anlayabilmek, daha etkili kullanabilmek için valans elektron yapılarının bilinmesi önemlidir. Çünkü teknolojiye daha geniş uygulama çeşitliliğine sahip Skandiyum'dan (Sc) Çinko'ya (Zn) kadar sırayla dolan 3d valans kabuklarına sahip 3d geçiş metallere manyetik ve elektrik özelliklerinden kaynaklanan özel davranışlarının sorumlusu 3d elektronlarıdır (Görgülür 2009).

3d geçiş metalleri için X-ışını şiddet oranları ilgilenilen sistemlerde bu metallerin valans elektron konfigürasyonlarının değişimi hakkında kantitatif bilgi sağlamaktadır (Polasik, 1998). K X-ışınlarının bağıl şiddetlerinin doğru bir ölçümü atomik iç tabaka iyonizasyon süreçlerinin, atomlar arası ve atom içi etkileşmelerin anlaşılması için önemli bilgiler verir. Jankowski and Polasik (1989) Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn ve Ge için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını multikonfigürasyon Dirac Fock (MCDF; Multi Configuration Dirac Fock) metodunun farklı türlerini uygulayarak hesapladılar. Raj *et al.* (2001, 2002) Ti'den Cu'ya kadar olan 3d geçiş metalleri için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını ölçtüler ve ölçtükleri şiddet oranlarını MCDF hesaplamalarının sonuçlarıyla kıyaslayarak bu metallerin valans elektron yapılarını belirlediler.

Holzer *et al.* (1997) Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu geçişmetallerinin $K\alpha(1,2)$ ve $K\beta(1,3)$ emisyon spektrumları, minimum enstrümantal genişlemesi için optimize edilmiş bir tek kristal difraktometresi kullanılarak ölçülmüştür ve önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlara yaklaşılmıştır. İlk sıra geçiş metallere büyük bir kısmının $K\beta$ X-ışını emisyon spektrumu incelenmiş, $K\beta(1,3)$ şiddet oranlarının metallerin oksidasyon durumlarına ve kimyasal çevresine bağılı olarak değiştiği gözlenmiştir (Gamblin and Urch, 2001). Arndt *et al.* (1982) 3d elementlerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının uyarma biçimine (fotoiyonizasyon ve elektron yakalama) bağılı olarak değişimini incelediler.

Dağıstanlı *et al.* (2012), farklı kristal yapılarında 3d metallere d elektron popülasyonunu LMTO (linear muffin tin orbital approximation) metodu ile

hesaplayarak 3d metallerinin valens elektron yapısının ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının kristal yapısı ile değiştiğini gösterdiler ve aynı çalışma grubu, 3d metallerinin doluluk oranlarını LMTO metoduyla basıncın bir fonksiyonu olarak incelediler. İlk seri 3d metallerinde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı azaldığı gözlenirken daha ağır 3d metalleri için bu oran artmıştır.

3d ve 4d geçiş metallerinde K X-ışını şiddet oranı ve bu orana kimyasal etki ile ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir. 3d geçiş metallerinde şiddet oranları incelendiğinde tüm atomlarda $3d^{m-2}4s^2$ konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını; $3d^{m-1}4s^1$ için olan orandan daha büyük, $3d^m$ tipi için ise daha da küçük olarak bulunmuştur. Her bir elektron konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının atom numarası ile açıkça arttığı ve elektron konfigürasyonundaki değişime önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür (Polasik 1998).

Raj *et al.* (1998, 1999, 2001) Ti, V, Cr ve Fe'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını saf metallerde, TiC, VC, CrB, CrB₂ ve FeB bileşiklerinde 200 mCi şiddetinde ²⁴¹Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile uyarmak suretiyle ölçtüler. Yapılan MCDF hesaplamaları sonucu saf haldeki elementlerin şiddet oranlarının bileşiklerdekine nazaran farklı çıktığı görülmüştür. V ve Fe'nin sırasıyla VC ve FeB'deki 3d elektron konfigürasyonunda ise herhangi bir değişim gözlenmemiştir (1998). Ni ve Cu'nun, Ni₂Si, NiSi, Ni₂Si₃, NiSi₂, Cu₂Si, CuSi, ve CuSi₂ bileşiklerinde $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını ölçtüler ve Ni'in şiddet oranlarının MCDF hesaplamalarıyla karşılaştırılması sonucu artan Si konsantrasyonu ile 3d elektron popülasyonunun azaldığını gözlemlədiler (1999). Mn'nin bağıl K X-ışını şiddetleri Mn, MnO₂, LaMnO₃ ve La_{0,7}B_{0,3}MnO₃ (B=Ca, Sr ve Ce) de ölçüldü ve bileşiklerde elde edilen sonuçların saf Mn için bulunan sonuçlardan önemli oranda farklı olduğu görüldü (2001).

Tc ve Mo'nun bazı bileşikleri için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etki Brunner *et al.* (1982)'in basit modeli kullanılarak tespit edildi ve metalik durumlar hariç

hesaplanan değerlerin deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyduğu görüldü (Mukoyama *et al.* 1986). Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, K₃[Fe(CN)₆]·3H₂O ve K₄[Fe(CN)₆]'de, Fe K α X-ışını floresans spektrumları, ardından NiF₂, K₂NiF₆, NiCl₂, NiBr₂, kompleks bileşikler ve metallerde Ni K α spektrumları yüksek çözünürlüklü iki farklı çift kristalli X-ışını floresans spektrometre ile çalışıldı. Spektrumlarda kimyasal etki nedeniyle pik kayması ve çizgi genişliği değişimleri gözlemlendi (Kawai *et al.* 1994, 2005).

Mukoyama *et al.* (1997), Mo ve Te bileşikleri için K β (2)/K α X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etki ayrık varyasyonel X alfa moleküler orbital yöntemi ile hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar Te izotoplarının radyoaktif bozunmasına müteakip deneysel değerler ile kalitatif uyum içindedir. Pawłowski *et al.* (2002) K β /K α X-ışını şiddet oranlarını Ti, Cr, Fe ve Co için saf metallerde ve Cr_{0,26}Fe_{0,74}, Cr_{0,80}Co_{0,20} ve Ti_{0,80}Fe_{0,20} alaşımlarında ölçtüler. Ölçülen K β /K α X-ışını şiddet oranları ve bu metallerin çeşitli elektron konfigürasyonları için yapılan MCDF hesaplamaları ile Ti, Cr, Fe ve Co'nun valans elektron yapılarını elde ettiler ve saf metallere göre alaşımlarda elementlerin 3d elektron popülasyonlarında anlamlı bir artış gördüler.

Jonnard *et al.* (2002), mangan metalinin K X-ışını emisyon spektrumunu yüksek çözünürlüklü bir çalışma ile gösterdi. 3d⁶4s¹ konfigürasyonunun spektrumunu MCDF programının yardımıyla simüle ettiler. Güçlü asimetric K β emisyonu kadar K α (1,2) ikilisinin de deneysel ve simulasyon şekilleri arasında iyi bir uyum olduğunu elde ettiler.

Doğan and Bacaksız (2005), Cd_{1-x}Zn_xS yarı iletken alaşımlarını ²⁴¹Am radyoaktif nokta kaynağından yayınlanan 59,5 keV enerjili fotonlarla uyararak, K β /K α şiddet oranlarını ve alaşımların yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini gözlemladiler. Alaşımların farklı oranlardaki birleşimine bağlı olarak şiddet oranlarının da değiştiğini gözlemladiler. Kalaycı *et al.* (2005), Ni₃Si, Ni₂Si ve NiSi alaşımlarındaki Ni elementinin K β /K α şiddet oranlarını EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) spektrometresini kullanarak Ni'nin K-tabakası floresans verimi (ω_K)

üzerine alaşım etkisini çalışmışlar ve ω_K 'nın, saf Ni'den Ni₂Si'e doğru arttığını ve Ni₂Si'den NiSi'e doğru azaldığını gözlemlemişlerdir.

Han and Demir (2010a, 2010b), Ti_xNi_{1-x} (x= 0,7; 0,6; 0,5; 0,4 ve 0,3) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Ni'nin ve Ti_xCo_{1-x} (x=0,7; 0,6; 0,5; 0,4 ve 0,3) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Co'nun $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını EDXRF tekniğini kullanarak elektronların yeniden düzenlenme ve yük transfer durumlarını araştırdılar. Elementlerin elektron yapısını, hesapladıkları $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre farklı alaşım bileşimlerinde şiddet oranlarında ve elektron popülasyonunda saf elementlere göre anlamlı bir fark olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların saf metal atomlarının 3d ve (4s, 4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ve/veya bir elementten diğerine 3d elektron transferi ile olabileceğini açıklamışlardır.

Aylıkçı *et al.* (2010), Co ve Zn elementlerinin flüoresans parametrelerine ($\sigma_{K\alpha\beta}$ üretim tesir kesiti, ω_K flüoresans verimi, $K\beta/K\alpha$, $KLM/K\alpha$, $KMM/K\beta$ şiddet oranları) alaşım etkisini gözlemlediler. Bu parametrelerin, Zn_xCo_{1-x} alaşımlarında bulunan elementlerin valens elektronlarının yeniden düzenlenmesi ve aralarındaki yük transfer sürecine bağlı değiştiğini rapor ettiler. Saydam *et al.* (2012), Fe, Se, Te saf metallerinin ve TeSe, FeSe, FeTe komplekslerinin flüoresans tesir kesitlerini $\sigma_{\kappa i}$ ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını gözlemlediler. Saf elementlerin bant uzunluklarının ve atomlarının karşılıklı etkileşiminin sonuçları etkilediğini buldular.

Doğan *et al.* (2013), flüoresans parametrelerine alaşım etkisini ve alaşım oluşumuna banyo sıcaklığının etkisini gözlemlediler. Cr ve Zn 'nin $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesitleri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını saf metallerde ve farklı alaşım kompozisyonlarında ölçtüler. Ayrıca deneysel ve yarı deneysel K tabakası flüoresans verimini ve K X-ışını şiddet oranlarını mevcut deneysel verilerden $23 \leq Z \leq 30$ aralığındaki elementler için hesapladılar. Analizleri bu etkilerin alaşımlarda, atomların yeniden yerleşiminden ve yük transfer mekanizmasından kaynaklandığını gösterdi.

Doğan *et al.* (2014), ftalosiyanin komplekslerinde Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve $\sigma_{K\alpha,\beta}$ üretim tesir kesitleri üzerine kimyasal değişimin etkisini inceledi. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesiti üzerine farklı ligandların etkisi olduğunu buldular. Bu etkileri merkez atomdan ligandlara yük transfer sürecine göre yorumladılar.

3d metallerinin önemli bir kısmı farklı manyetik özelliklere sahip olduğu için, metaller, alaşımları ve bileşiklerinde manyetik moment, manyetik etkileşme parametre hesaplamaları (Bourourou *et al.* 2014; McHenry and Laughlin 2014; Pang *et al.* 2015) son yıllarda oldukça çekici bir araştırma konusu olmuştur. Bu noktadan hareketle atomik ışımının atomdaki elektrik yüklerinin geçiş hareketinden kaynaklanmasından dolayı ışıma yapan atomun manyetik veya elektrik alanda bulunması halinde yörüngenin şekli, yayımlanan foton enerjileri, spektral çizgi genişlikleri, geçiş hızları ve seviye ömürleri gibi bazı atomik parametrelerde değişikliklerin olması mümkündür (Şahin ve Kurucu 2005).

Şahin ve Demir (2005) dış manyetik alanın ± 7500 , ± 6000 , ± 4500 , ± 3000 , ± 1500 Gauss şiddetinde olduğu halde, 110° ve 125° 'lik saçılma açılarında atom numarası $60 \leq Z \leq 92$ aralığında olan 13 elementi (Nd, Gd, Dy, Ho, Ta, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, ve U) ^{241}Am radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 59,5 keV'lik γ -ışınları ile uyardımlardır. K ve L tabakası şiddet oranlarını farklı manyetik alan şiddetlerinde, enerji ayırmalı X-ışını spektrometresiyle (EDXRF) deneysel olarak ölçerek, anizotropi parametresinin dış alan şiddetine bağımlılığını araştırmış ve X-ışını tepelerinin enerjilerinde meydana gelen değişmeleri ve kaymaları incelemiştirlerdir.

Porikli *et al.* (2008) bazı nikel ve cobalt bileşiklerinde manyetik alanın artan değerleri ile birlikte enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerindeki değişimlerin yanı sıra şiddet oranı değerlerinde de sistematik azalmalar gözlemiştir. Ayrıca, koordinasyon ve oksidasyon sayısı, $3d$ 'deki elektron sayısı, tetrahedral, oktahedral gibi kimyasal yapısı, bağ uzunluğu ve bağ çeşidi gibi parametrelerdeki değişimle K X-ışını geçişlerinde

değişimlere rastlamışlardır.

Başka bir çalışmada, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er element grubunun $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ and Ll X-ışını emisyon çizgilerine 0,6 T ve 1,2 T dış manyetik alanın etkisi incelendi. Manyetik alan, Sm elementi için L X-ışını emisyon çizgilerinde anlamlı bir etki gösterirken, Pr elementinin $L\alpha/L\gamma$ şiddet oranlarında ise farkedilebilir bir değişim göstermemiştir. Ayrıca bağıl şiddetlerin dış manyetik alana enerji dönüşümlerinden daha çok duyarlı olduğu da belirtilmiştir (Durdağı 2013).

Perişanoğlu and Demir (2015), Ni_xCr_{1-x} alaşımlarında Ni ve Cr'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını, manyetik alan olmadan ve 0,5 T ve 1 T'lık dış manyetik alanda 200 mCi ^{241}Am radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 59,5 keV'lik γ -ışınları ile uyararak belirledi. Dış manyetik alanda elde edilen deneysel sonuçlar; dış manyetik alan olmadan elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında Ni, Cr, ve bunların farklı kompozisyonlardaki alaşımları için $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarında sapmalar görüldü. Böylece bu ölçümlerin sonuçları, Ni_xCr_{1-x} alaşımlarındaki Ni ve Cr'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının dış manyetik alana bağlı olduğunu gösterdi.

Fe_xNi_{1-x} , Ti_xNi_{1-x} , ve Co_xCu_{1-x} , alaşımlarındaki Fe, Ni, Ti, Co ve Cu'nun $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları üzerine tavlama sıcaklığının etkisi incelenmiştir. 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınları ile uyarılarak tavllanmış ve tavlammamış farklı alaşımlardaki 3d geçiş metallerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını belirlemek için ölçüler alınmıştır ve geçiş metallerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarında tavlama işleminden sonra değişimler gözlemlenmiştir. Tavlama sürecinin alaşımın fiziksel özelliklerini önemli bir şekilde etkilediği ve 3d geçiş metal alaşımlarının elektrik, manyetik ve diğer özelliklerinin ısı işlem uygulaması ile kontrol edilebileceği belirtmiştir (Han and Demir 2010).

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi tüm dünyada kullanılmaktadır. Enerji dağılımlı X-ışını floresans, kantitatif analizler için en çok kullanılan teknik olup üretim tesir

kesitleri, floresans verimleri, şiddet oranları, kütle soğurma katsayıları, toplam atomik soğurma tesir kesiti, sıçrama oranları ve faktörleri gibi XRF parametrelerini tespit etmek için çok verimlidir. EDXRF nispeten ucuz ve çalıştırmak için daha az çaba gerektiren bir sistemdir. EDXRF tekniği zararsız ve güvenilir olması sebebiyle çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, adli tıp, kozmetik, endüstri, kalite kontrol laboratuvarları, madencilik, eczacılık, kimya, astronomi vs. birçok alanda kullanılmaktadır (Han and Demir 2010; Kaçal 2014).

Atomlara gönderilen foton, proton (p), elektron (e) veya iyon demetlerinin atom tarafından soğurulması ve yayımlanması esnasında iç yörüngelerinden bir elektron sökülebilir. Bunun sonucunda atomda yeniden bir elektron düzenlenmesi gerçekleşir ve bazı kabuklarda boşluk oluşur. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk ya L kabuğundan geçişlerle ya da M, N ve O kabuklarından geçişler ile doldurulabilir. Atomun K X-ışını yayımlanma çizgilerinin iki ana bileşeni $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını çizgileridir. X-ışını spektroskopisinin kullanılmaya başladığı ilk günlerden beri elementler için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları özellikle Si(Li), Ge(Li) gibi katihal X-ışını detektörlerindeki son ilerlemelerle birlikte deneysel ve teorik olarak birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Raghavaiah *et al.* 1992; Küçükönder *et al.* 1992, 1993, 1999, 2003, 2006; Büyükkasap 1993; Sarode 1993; Padhi *et al.* 1993; Dhall and Padhi 1994; Chang *et al.* 1994; Kawai *et al.* 1994, 2005; Söğüt *et al.* 1995, 2001, 2002; Rebohle *et al.* 1996; Hölzer *et al.* 1997; Be *et al.* 1998; Hajivaliei *et al.* 2000; Sawhney *et al.* 2000; Rao *et al.* 2001; Campbell 2001; Ertuğrul *et al.* 2001; Ertuğrul and Şimşek 2002).

Bu tez çalışmasında, ilk seri geçiş metalleri Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn ve ikinci seri geçiş metallereinden Y, Zr, Nb ve Mo elementlerinin $K\beta/K\alpha$ K X-ışını şiddet oranları, 100 mCi şiddetinde ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile uyarılarak sıcaklığa bağlı in-situ olarak belirlendi. 500°C sıcaklığa kadar yükseltilebilen bir sıcaklık kontrol cihazı yardımıyla, ölçüme hazırlanan numunelerin 50 °C'lik adımlarla değiştirilen sıcaklıklarda bir Si(Li) katihal X-ışını detektörü kullanılarak K X-ışını emisyon spektrumları elde edildi. Elde edilen spektrumların

değerlendirilmesiyle K X-ışını üretim tesir kesitleri, Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerleri, enerji kaymaları, pik asimetrileri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi yorumlandı. Ayrıca Cu, Ni, Co, Fe, Cr ve Ti elementleri için orbitallerdeki elektron sayısı değişimlerini belirlemek amacıyla hesaplanan X-ışını şiddet oranları Multikonfigürasyon Dirac-Fock hesaplamalarının sonuçları ile karşılaştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Geçiş Metalleri ve Özellikleri

Periyodik tablodaki kimyasal elementlerin kendi aralarında bloklara göre düzenlenmesi onların dış elektron konfigürasyonlarına bağlıdır. s ve p orbitalleri dolu yada yarı dolu olan elementler sırasıyla s ve p bloğu elementleri olarak adlandırılırlar. Periyodik tabloda bu bloklar arasında olan elementler en dış s orbitalinde ve en dış orbitalin yanındaki tamamen dolu olmayan d orbitalinde en fazla iki elektrona sahiptir. İç d orbitallerinde kademeli olarak gerçekleşen ardışık elektron ilavesi nedeniyle bu elementler d- bloğu elementleri olarak adlandırılır. Geçiş metallerinin dört serisi vardır:

i) Birinci geçiş serisi: Skandiyum (Sc, Z = 21) ve Çinko (Zn, Z=30) arasında: 3d orbitaline elektron eklenir $[Ar]3d^n 4s^2$.

ii) İkinci geçiş serisi: Yttriyum (Y, Z =39) ve Kadmiyum (Cd, Z = 48) arasında:

4d orbitaline elektron eklenir $[Kr]3d^n 4s^2$

iii) Üçüncü geçiş serisi: Lantan (La, Z=57) ve Hafniyum (Hf, Z=72), Civa (Hg, Z = 80) arasında: 5d orbitaline elektron eklenir $[Kr]4f^{14} 5d^n 6s^2$.

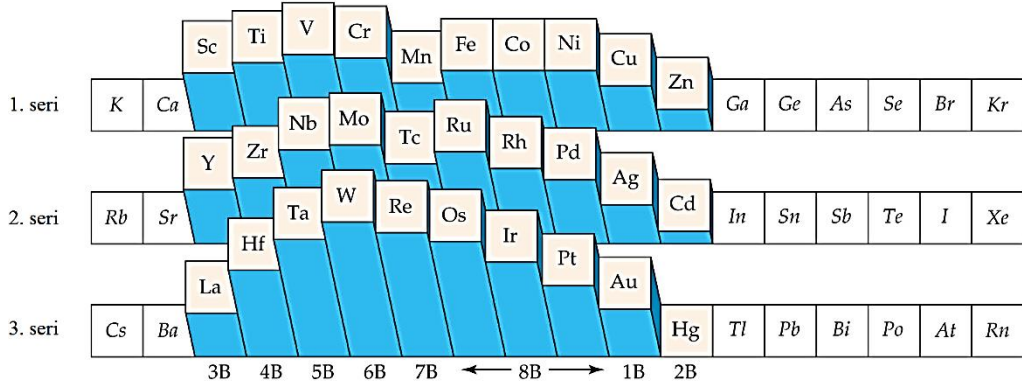
iv) Dördüncü geçiş serisi: Aktinyum (Ac, Z=89) ve Rutherfordiyum (Rf, Z=104), Ununbium (Uub, Z=112)'e kadar: 6d orbitaline elektron eklenir.

	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB		
3d	21 Sc 45	22 Ti 48	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 59	28 Ni 59	29 Cu 63	30 Zn 65
4d	39 Y 89	40 Zr 91	41 Nb 93	42 Mo 96	43 Tc 99	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106	47 Ag 107	48 Cd 112
5d	57 La 139	72 Hf 178	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 200
6d	89 Ac 227	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub

Şekil 2.1. d- bloğu elementleri

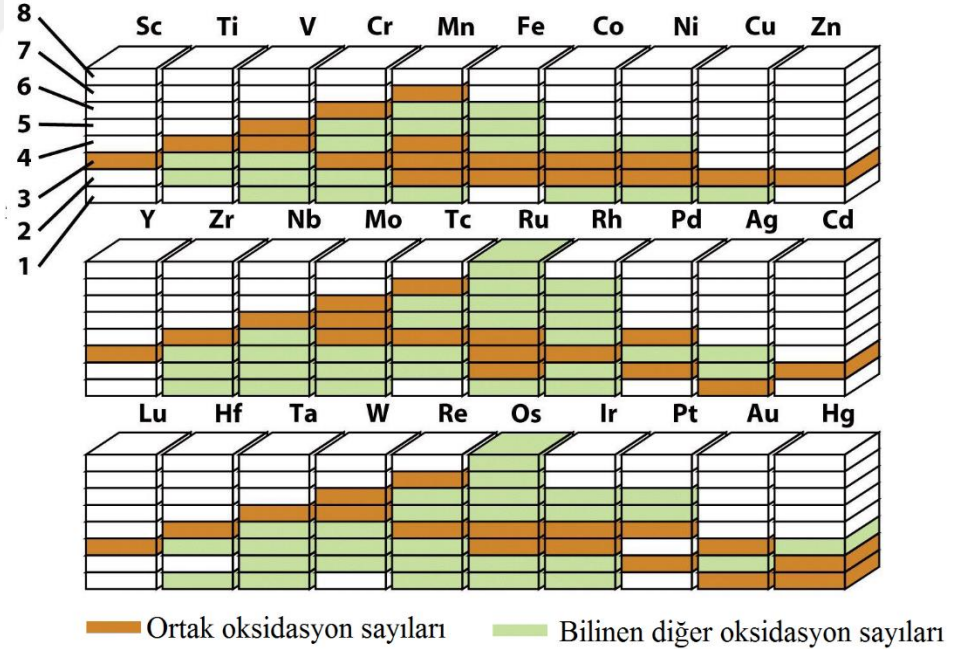
Tam dolu olmayan daha iç orbitallerin varlığı geçiş metallerinin belli karakteristik özelliklere sahip olması ile sonuçlanır. Genel özelliklerinden bazıları aşağıda listelenmiştir (Stake and Mıdo 2006).

- ✓ Geçiş metalleri, s ve p- bloğu elementlerinin aksine fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hem tipik dikey grup ilişkisini hem de çok iyi tanımlanmış yatay grup ilişkisi gösterir.
- ✓ Bütün metaller yüksek çekme mukavemeti ve iyi ısı ve elektrik iletkenliğine sahip olup dövülebilir ve şekillendirilebilirler.
- ✓ Oda sıcaklığında sıvı olan civa hariç tüm metaller yüksek erime ve kaynama noktaları ile birlikte güçlü bağlanma gösterirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Geçiş metallerinin bağlı erime noktaları. Her serinin hemen hemen ortasında erime noktaları maksimuma ulaşır

- ✓ $(n-1)d$ ve ns elektronlarının enerjileri arasında çok küçük bir fark vardır ve her iki seviyedeki elektronlar bağlanma için kullanılabilir. Bunun bir sonucu olarak geçiş metalleri bileşiklerinde çeşitli oksidasyon durumlarında görülebilirler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Çoğu d- bloğu elementi birden fazla oksidasyon durumuna sahiptir.

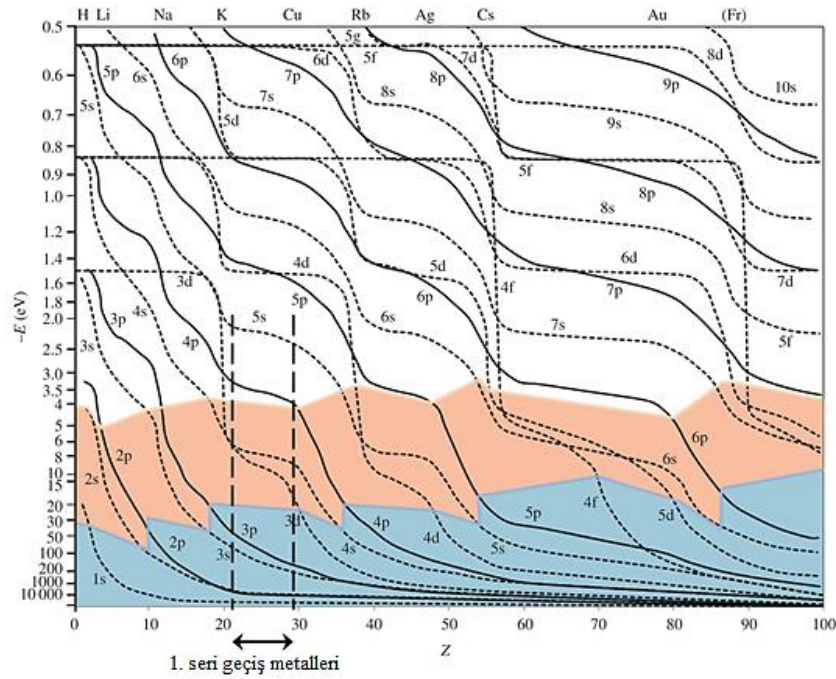
- ✓ Bir başka geçiş metali ile alaşımları oluştururlar.

- ✓ Geçiş metal iyonları genellikle çiftlenmemiş elektronlara sahiptir, paramagnetik ve renklidir.
- ✓ Kompleks iyon oluşumu da geçiş metallerinin tipik bir özelliğidir. Küçük boyut, yüksek yük ve boş orbitallerin varlığı gibi kompleks iyonların oluşumu için bütün şartlar geçiş metalleri tarafından yerine getirilir.
- ✓ Geçiş metalleri CO, NO gibi Lewis asid ligandları ile bileşikleri oluşturur.
- ✓ Geçiş metalleri katalitik aktivite gösterirler. Hidrojenasyon (Ni, Pd), oksidasyon (Pt, V₂O₅), piroliz, dehidrasyon için harika katalizörlerdir.
- ✓ Tümü yüksek atomizasyon entalpisine sahiptir. Daha yüksek atomizasyon entalpi değerleri ikinci ve üçüncü seriler için çok daha sıkı bir metal oluşumu için önemlidir.

2.1.1. Elektronik konfigürasyonları

d- bloğu elementlerinin valans kabuklarının elektronik konfigürasyonları, (n-1) iç d orbitalinin seviyesi olmak üzere $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ olarak verilebilir. Elektron ilk olarak (n-1)d orbitali yerine daha büyük baş kuantum sayılı (n) orbitale gider. 3d ile kıyaslandığında 4s orbitalinin doldurmak için tercih edilmesinin sebebi, perdeleme etkisi ve etkin nükleer yük açısından anlaşılabilir. Aslında Şekil 2.4'te gösterildiği gibi atomik orbitallerin bağıl enerjileri atom numarasının artışı ile değişir. Hidrojenden (Z=1) kalsiyuma (Z=20) kadar olan elementlerde, boş 3d orbitalleri artan nükleer yükten etkin bir şekilde perdelenir. Bunun sonucu olarak 3d orbitalinin enerjisi adeta sabit kalır. Buna karşılık, 4s ve 4p orbitallerinin enerjileri çekirdeğe daha çok nüfuz ettikleri için azalır. Fakat Ca'dan sonra 3d orbitallerinin 4s ve 4p orbitallerine nüfuz etmesiyle, bir 3d elektronu 4s elektronlarıyla artan nükleer yükten tam olarak perdelenemez. Böylece Sc (21)'a ulaşıldığında 3d orbitalinin enerjisi 4p orbitalinin seviyesinin altına iner ve 4s orbitaline yakınlaşır. Bu yüzden bir sonraki elektron 3d orbitaline girer. d elektronu bir başka elektronu nükleer yükten oldukça yetersiz bir şekilde perdelediği için, 3d orbitalinin enerjisi etkin yükün artması ile düşmeye devam eder. Böylece Ga (Z=31)'e ulaşıldığında, yeni dolu d orbitalleri enerjide 4s ve 4p orbitallerinin altına iyice düşer ve artık valans kabuğunun bir parçası değildir, fakat bir kabukta bulunurlar. Olaylar aynı sıra ile daha ağır geçiş metali serileri için tekrarlanır.

Konfigürasyonlar, çekirdek-elektron etkileşmeleri, elektron-elektron etkileşmeleri, perdeleme etkisi, enerji değişimi, d ve s orbitalleri arasındaki enerji farkı yardımıyla belirlenir.

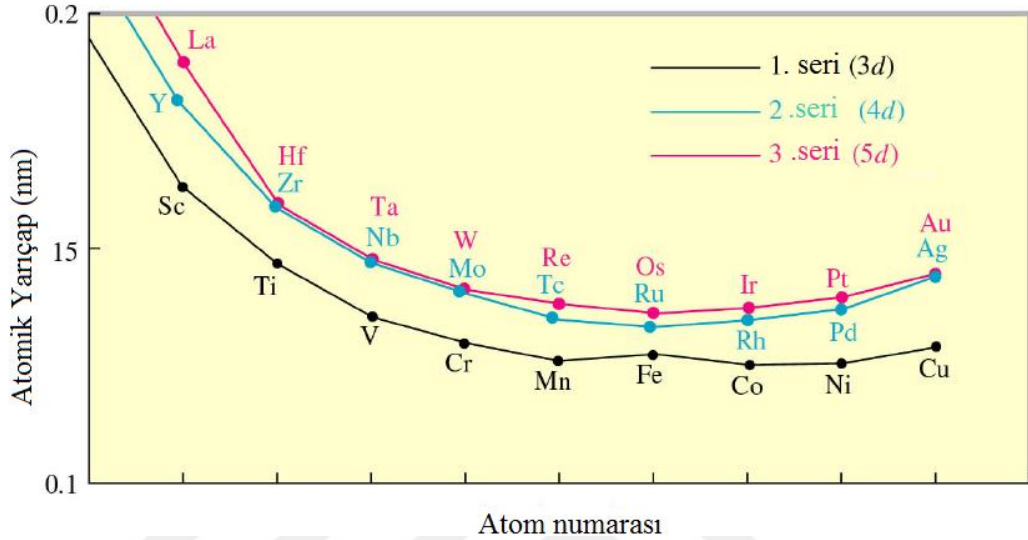


Şekil 2.4. Atomik orbitallerin atom numarasının bir fonksiyonu olarak bağlı enerjileri

2.1.2. Atom ve iyonların yarıçapları

Elementlerin atomik yarıçapı aynı serideki geçiş metalleri için artan atom numarası ile kademeli olarak azalma gösterir (Şekil 2.5). Çünkü yeni bir elektron bir d orbitaline girdiği zaman aynı zamanda nükleer yük artar. d elektronunun perdeleme etkisi çok etkili olmadığından, nükleer yük ile arasındaki net elektrostatik etkileşme ve daha dıştaki elektron artar ve boyutunda bir daralma olur. Aynı eğilim verilen seriler için iyonik yarıçap için de gözlenir. Fakat seriler arasındaki değişim oldukça küçüktür. Bu iki karşıt faktöre bağlı olabilir; ilki, nükleer yük artışının boyutu azaltmaya eğilimli olması ve diğeri bir önceki aynı d kabuğuna elektron eklenmesinden dolayı elektron-

elektron itişinin boyutu artırma eğiliminde olmasıdır. Bir serideki atomik boyutlar diğer serilerdeki ilgili elementlerinki ile kıyaslanırsa ilginç bir özellik ortaya çıkar.



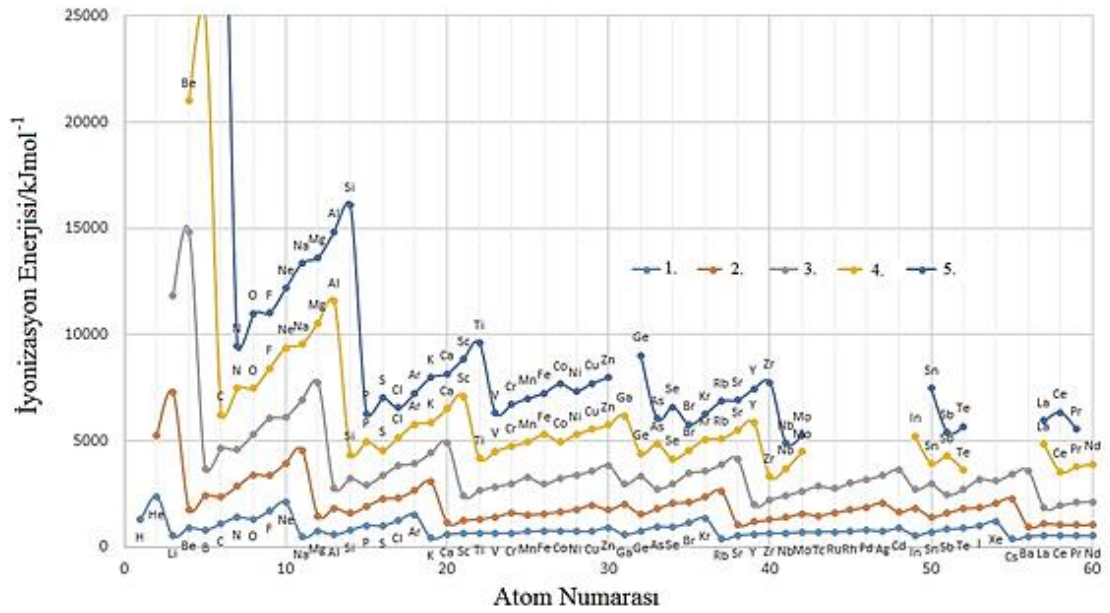
Şekil 2.5. Seriler boyunca geçiş metallerinin atomik yarıçaplarının değişimi

Şekil 2.5'deki veriler, birinci seriden (3d) ikinci seriye (4d) bir artışın olduğunu gösterir, fakat üçüncü serinin (5d) yarıçapları ikinci serinin ilgili üyeleriyle hemen hemen aynıdır. Bu durum 5d serisi elementlerinin başlamasından önce doldurulması gereken 4f orbitallerine müdahale ile ilişkilidir. 4f'nin 5d orbitalinden önce doldurulması artan atom numarası ile atomik boyutta beklenen artış için esasen dengeleyen “**Lantan Daralma**” olarak adlandırılan atomik yarıçapta açılmal bir azalma ile sonuçlanır. Atomik kütledeki artışla birlikte metalik yarıçaptaki azalma bu elementlerin yoğunluğunda genel bir artışla sonuçlanır. Böylece titanyum ($Z=22$)'dan bakır ($Z=29$)'a yoğunluk artışı önemlidir.

2.1.3. İyonlaşma enerjileri

İyonlaşma enerjileri genellikle elementin boyutunun artmasıyla artar. Geçiş serilerinde, iyonizasyon enerjileri düzenli olmamakla birlikte periyot boyunca artar. Artış aynı periyottaki s ve p bloğu elementleri için o kadar önemli değildir. Şekil 2.6 geçiş

metallerinin iyonizasyon enerjilerini göstermektedir. İyonizasyon enerjilerinde düzenli bir artış gözlenmemektedir. Bu durum iç d elektronlarının ekstra perdeleme etkisi ile açıklanabilir. Geçiş metallerinin iyonizasyon enerjileri s ve p bloğu elementlerinin arasında ortadadır. Bu geçiş metallerinin s bloğu elementlerinden daha az elektropozitif olduğunu gösterir.



Şekil 2.6. Geçiş metallerinin iyonizasyon enerjileri

Ardışık iyonizasyon enerjileri farklı eğilimler gösterirler. 3d serilerinde, ikinci iyonizasyon enerjisi Sc'dan Zn'ye neredeyse düzenli olarak artar. Fakat Cr ve Cu için değerler daha yüksektir. Bu onların temel haldeki elektron konfigürasyonları ile ilgilidir. ($\text{Cr}^+(3d^5)$ ve $\text{Cr}^+(3d^{10})$).

2.1.4. Geçiş metallerinde renk

3d geçiş metallerinin d^0 ve d^{10} yapısına sahip iyonları hariç diğer iyonları genellikle renklidir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve

soluk mavi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ verilebilir. Renkli olan geçiş metali bileşikleri kimyasal üretimlerde genellikle katalizör olarak kullanılırlar. Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmaları d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri gelmektedir. Elektron geçişleri ile ilgili dalga boyunun, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine (720-400nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünmektedir. Zn elektron dizilişinde tam dolu d -orbitaline sahip olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir (Şekil 2.7). Elektron geçişleri başlıca iki türdür: bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektronu yine metalin diğer bir d orbitaline geçer ki, atomdan atoma elektron geçişinin söz konusu olmadığı bu tür geçişler $d-d$ geçişi olarak adlandırılır. Atomdan atoma elektron geçişinin olduğu ikinci tür geçişlere ise yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
	+5	+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

Şekil 2.7. Geçiş metallerinin oksidasyon durumundaki değişiklikler genellikle reaksiyon sırasında renk değişikliklerine yol açar.

2.1.5. Manyetik özellikleri

Çiftlenmemiş elektronların varlığı bir atom veya iyonun küçük bir mıknatıs olarak davranmasını sağlar ve bir manyetik momente yol açar. Çiftlenmemiş elektronlu atom ve

iyonu bulunan bir maddede çok fazla sayıda küçük mıknatıs içerdiğinden, dış bir manyetik alan uygulandığında kuvvet çigileri madde boyunca çekilir. Bu olay *paramanyetizma* ve madde paramanyetik olarak adlandırılır. Bütün elektronları çiftlenmiş olan bir maddeye manyetik alan uygulandığı zaman, bileşikteki manyetik moment uygulanan alana zıt yönde yönelim gösterir. Bu etki *diyamanyetizma* olarak bilinir. Bu etki bir bileşiğin manyetik momentini ölçmek için kullanılabilir. Çiftlenmemiş elektronlar tarafından oluşturulan manyetik alan onların spin ve yörünge hareketinden kaynaklanmaktadır. Manyetik moment

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (2.1)$$

olarak verilir. Bazı durumlarda yörünge bileşeni ihmal edilebilir. Bu durumda manyetik moment yalnızca spin katkısı ile verilir;

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \quad (2.2)$$

veya bir atom için çiftlenmemiş elektronların sayısı n olmak üzere;

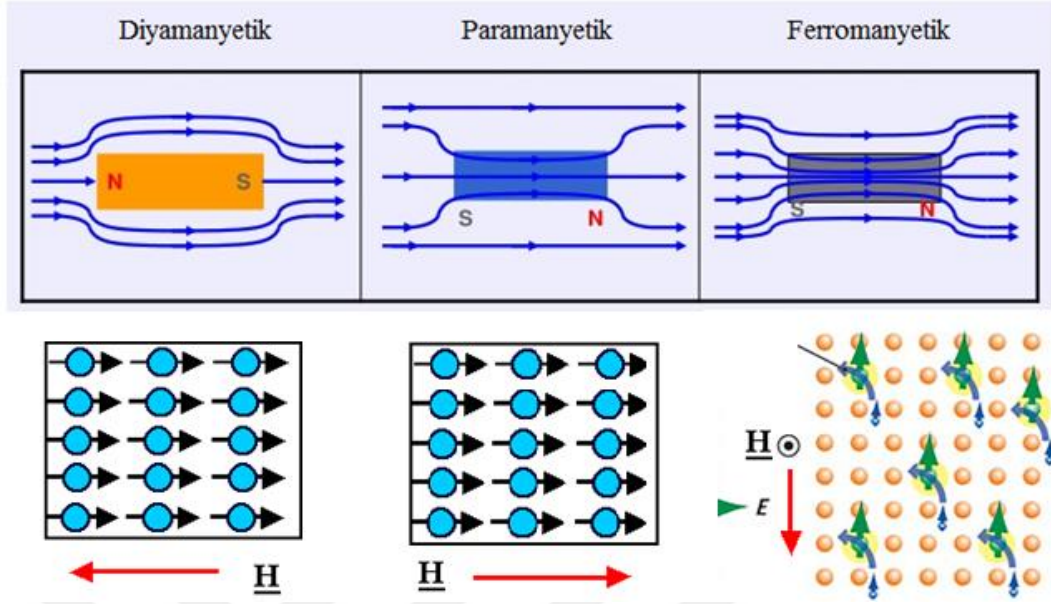
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (2.3)$$

olarak verilir. Manyetik moment Bohr magnetonu BM ($eh / 4\pi mc$) ile ölçülür. Yalnızca spin değerleri bir çiftlenmemiş elektron için 1,73 BM, iki tane için 2,83 BM, üç için 3,87 BM vs. olarak devam eder. Çizelge 2.1'de 3d serisinin bazı iyonlarının manyetik momentleri BM cinsinden verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı ilk seri geçiş metal iyonlarının hesaplanan ve gözlemlenen manyetik momentleri

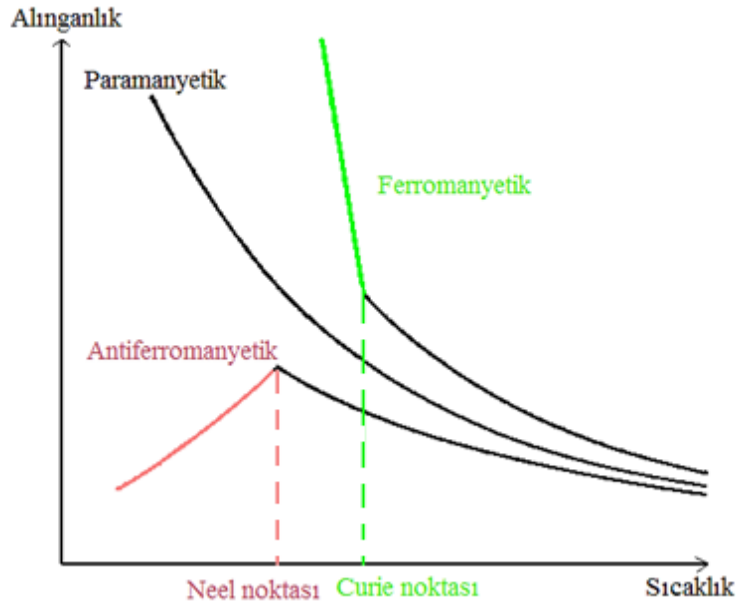
İyon	Konfigürasyon	Çiftlenmemiş elektron	BM'de Manyetik moment	
			Hesaplanan	Gözlemlenen
Sc ³⁺	3d ⁰	0	0	0
Ti ³⁺	3d ¹	1	1.73	1.75
Ti ²⁺	3d ²	2	2.84	2.76
V ²⁺	3d ³	3	3.87	3.86
Cr ²⁺	3d ⁴	4	4.90	4.80
Mn ²⁺	3d ⁵	5	5.92	5.96
Fe ²⁺	3d ⁶	4	4.90	5.3-5.5
Co ²⁺	3d ⁷	3	3.87	4.4-5.2
Ni ²⁺	3d ⁸	2	2.84	2.9-3, 4
Cu ²⁺	3d ⁹	1	1.73	1.8-2.2
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0

Bir başka manyetik davranış ise oldukça nadir görülen ferromanyetizmadır. Paramanyetizmanın özel bir durumudur ve çok yüksek oranda çiftlenmemiş atom veya iyon içeren maddelerde gerçekleşir. Her iyon bireysel olarak manyetik alana paralel olacak şekilde hizalanır ve bu bireysel iyonlar sayesinde manyetik moment güçlenir (Şekil 2.8). Ferromanyetik maddelerde dış alanın yokluğunda da sürüp giden büyük bir bileşke manyetik momentleri vardır. Yani atomların küçük manyetik momentleri kendilerinkinden aynı yöne dönerek, ya da bir dış alan etkisiyle yöneltildikten sonra artık o yönden ayrılmayarak büyük bir manyetik moment oluştururlar. Bir bölgedeki spin manyetik momentleri ile başka bir eksen doğrultusuna yönelmiş diğer bölgenin bileşke spin manyetik momentleri arasında bir dik açı vardır. Kristal içinde böylece, birbirine dik açı oluşturarak eklenen manyetik momentler, kapalı moment halkaları oluşturur. Ferromanyetik davranış başlıca metal alaşımları ve geçiş elementlerinin oksitlerinde görülür.



Şekil 2.8. Farklı manyetik davranış gösteren maddelerin dış manyetik alandaki davranışları

Paramanyetizma ve diyamanyetizma sıcaklığa bağlıdır. Ferromanyetik malzemeler “Cruie noktası” olarak bilinen belli bir sıcaklığın üstünde normal paramanyetik davranış gösterir. Bazı malzemelerde manyetik momentler, manyetik alanda her bir kutup çiftinin dayanımı çok yüksek olmasına rağmen komşu kutup çiftlerinin birbirine zıt dizilmesinden oluşur. Ferromanyetizma ile antiferromanyetizma arasındaki fark, komşu kutup çiftleri arasındaki etkileşimlerdir. Komşu kutup çiftleri birinden diğerini takviye eder veya zıtlar (Erdoğan 2001). Bununla birlikte manyetik alan kalkınca, materyal paramanyetik materyallerin gösterdiği davranışın aynısını gösterir. Néel sıcaklığı olarak bilinen geçiş sıcaklığı değerlerinde ferromanyetik materyaller gibi bu materyallerde paramanyetik özellik gösterir (Şekil 2.9). Periyodik tabloda oda sıcaklığında antiferromanyetik özellik gösteren tek element kromdur.



Şekil 2.9. Manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi.

Saf elementlere nazaran daha karmaşık kristal yapısına sahip bileşiklerde sadece ferrimanyetizma gözlenir. Bu materyallerde karşılıklı değişim etkilerinin sonucunda kristalin bazı bölgelerinde paralel sıralanış gözlenirken, bazı bölgelerinde de anti-paralel bir sıralanış gözlemlenir. Ferrimanyetik materyal ferromanyetik materyaller gibi, manyetik alana girdiklerinde genelde daha az satürasyon (doyum) manyetizasyonuna sahip olsa da, davranışları çoğunlukta benzerdir. Örneğin Baryum ferrite ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$) birim hücresinde 64 iyon içerir ve bunlardan baryum ve oksijen iyonları manyetik momente sahip değildir. Uygulanan alana paralel net bir manyetizasyon vermek için, $16Fe^{+3}$ iyonun paralel sıralanmış momentleri varken, $8Fe^{+3}$ iyonun da anti-paralel sıralanmış momentleri vardır. Fakat düşük manyetik alan değerlerinde, materyalin manyetizasyonuna sadece iyonların 1/8'i kadar katkıda bulunur.

2.2. X-Işınları

W.C. Roentgen, Würzburg Üniversitesi, Fizik Enstitüsü laboratuvarında katot ışınları üzerinde çalışırken, üstünü siyah bir kartonla örttüğü Crookes tüpünden yüksek

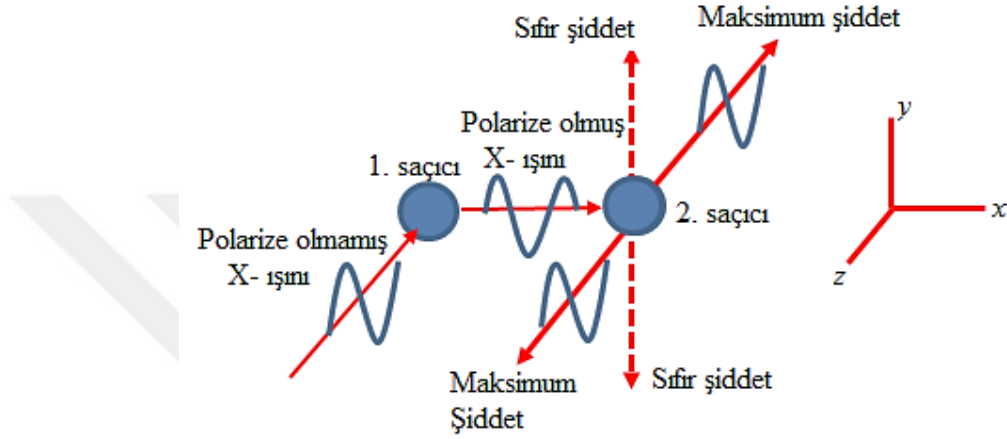
gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, odada bulunan bir kavanoz içindeki baryumlu platin siyanür kristallerinde kuvvetli bir floresans olayı meydana geldiğini farketmiştir.

Siyah kartonu geçebilen ve floresan yaratma özelliği olan yeni bir ışını bulduğunu anlayarak, bu ışın üzerindeki çalışmalarını sürdürmüştür. Yine bir rastlantı ile bu ışının penetrasyon gücünün olduğunu ve bunun, değişik cisimlerde farklı olduğunu görmüştür. Örneğin, bir kurşun yaprağın ışın geçirmezliğini farkederken, kendi parmak kemiklerinin gölgelerini görmüştür. Bunun üzerine karısının elini, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kaset üzerine koyup 15 dk. ışlandıktan sonra banyo edip, parmak kemiklerinin ve iki yüzüğün fotoğraf plağında görüldüğünü ortaya koyarak, bu gözlemini kesinleştirmiştir.

Bulduğu bu ışına X-ışını adını verip, buna ilişkin "Yeni Bir Işın Hakkında Geçici Bildiri" isimli ünlü bildirisini 1895 Aralık ayı sonunda bilim dünyasına açıklamıştır. Röntgen 1901'de ilk Nobel Fizik Ödülünü almıştır. Ülkemizde x-ışınları, bulunmasından sonra bir yıl içerisinde Galatasaray lisesi Matematik ve Fizik öğretmeni Mosyö Izuar tarafından üretilmiştir.

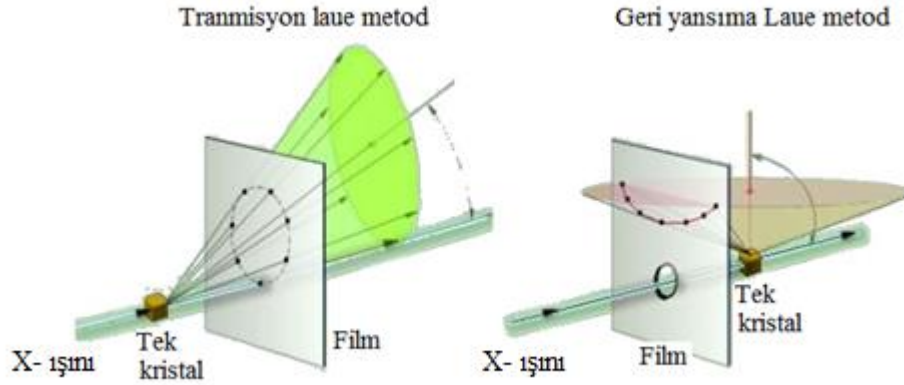
Hago ile Wind 1899'da bir X-ışını demetini dar bir yarıktan geçirmişler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarmışlardır fakat gözlenen desen oldukça küçük olduğu için kabul görmemiştir. İvmeli yükler elektromanyetik ışına yapar. Elektronda ivmeli bir yük olduğundan aniden durdurulan hızlı bir elektron da ivmeli hareket yapar, dolayısıyla elektronun durdurulmasıyla oluşan X-ışınları da elektromanyetik dalgalardır. Bu elektromanyetik dalgaların yani X-ışınlarının; elektrik ve manyetik alanlar içinde bir sapmaya uğramadan doğru yollar boyunca ilerlediği, saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçtiği, fosforlu maddelerin parlamasına yol açtığı ve fotoğraf plakalarına etki ettiği, keşiflerinden kısa süre sonra bulunmuştu. X-ışınlarının dalga tabiatı ilk kez 1906'da, bunların polarizasyonunu göstermeyi başaran Barkla tarafından ortaya konmuştur.

Deneyde $-z$ yönünde kutuplanmamış (polarize olmamış) bir X-ışını demeti soldaki küçük bir karbon bloğu üzerine düşer. Bu ışınlar karbon tarafından saçılır; karbon atomları içerisindeki elektronlar X-ışınlarının elektrik vektörleri tarafından titreşime geçirilir ve sonra yeniden ışımaya yaparlar.



Şekil 2.10. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi

Bir elektromanyetik dalgadaki elektrik alan vektörü dalganın yayılma doğrultusuna dik olduğundan, ilk X-ışınları yalnızca x - y düzlemi içinde kalan elektrik alan vektörüne sahiptir. $+x$ yönünde saçılan X-ışını, yalnızca y doğrultusunda elektrik alan vektörüne sahip olabilir ve bu nedenle düzlem polarizedir. Bu polarizasyonu göstermek için, ışının yolu üzerine sağdaki gibi bir başka karbon blok konur. Bu bloktaki elektronlar, yalnızca y doğrultusunda titreşmektedirler ve bu yüzden sadece x - z düzlemi içinde yayılan X-ışınları ışımaya yapar, y doğrultusunda ışımaya olmaz. Saçılan X-ışınlarının x - z düzlemi dışında gözlenememesi X-ışınlarının dalga özelliğini doğrulamaktadır.



Şekil 2.11. X-ışınlarının dalga tabiatına sahip olduğunu gösteren Laue'nin deneyi.

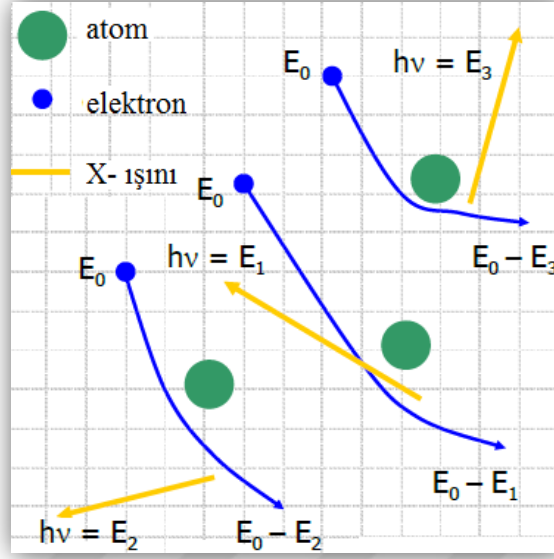
Bir kırınım ızgarasındaki yarığın genişliği kırınıma uğrayan dalganın dalgaboyu ile karşılaştırılabilir olması gerekmektedir. Fakat X-ışınları için önerilen dalga boyları çok küçük olduğu için X-ışınlarının gerektirdiği dar aralıklarla kırınım ağırları yapmak keşfinin ilk dönemleri için mevcut sistemlerle mümkün değildi. Von Laue X-ışınları için bir kırınım yarığı olarak tek bir kristalin kullanılabileceğini farkettiler. 1850'de, bir kristalin örgü olarak düzenlendiğini öne sürmüş ve bir katıda moleküller arası mesafenin 10 nm civarında olduğunu söylemiştir. Öyleyse X-ışınları bir dalga ise, bir kristaldeki atomlar onları kırınıma uğratabilirdi. Bu deneyle Laue 1912'de X-ışınlarının aynı zamanda dalga tabiatına da sahip olduğunu gösterdi. 1913'de Moseley, çizgi spektrumlarındaki çizgilerin hedef elementlerin karakteristiği olduğunu ve bunların atom numaraları gibi ardışık olduğunu gösterdi. Böylece 1920'lerin başında bilinmeyen elementler keşfedilerek periyodik tablonun oluşturulma çalışmaları başladı. Tarihsel gelişim süreci, Bragg'ın, X-ışınlarının yansıma kanununu bulması, X-ışını spektrumlarının teorisinin Summerfeld tarafından çalışılması ve 1929'da Larson tarafından X-ışınlarının anormal dispersiyonunun keşfedilmesiyle devam etmektedir.

X-ışınları için $1,3 \times 10^{-11} \text{ m}$ 'den $4,8 \times 10^{-11} \text{ m}$ 'ye ($0,13 \text{ \AA}$ 'dan $0,48 \text{ \AA}$ 'a) kadar dalgaboyları bulunmuştur. Sınıflandırma amacı ile, bugün dalga boyları yaklaşık $10^{-12} - 10^{-8} \text{ m}$ ($0,01 - 100 \text{ \AA}$) aralığında olan elektromanyetik ışınlar X-ışınları olarak dikkate alınmaktadır. Görünür ışığa kıyasla 10^4 kat daha küçük dalga boyuna sahip olan X-ışınları, görünür

ışıkta 10^4 kat daha enerjiktirler. Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama (γ) ışınlarından radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışıma dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışımaların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan bu ışımalar arasındaki fark dalga boylarıdır. Spektrumda dalga boyları 0,01'den 100 Å'a kadar olan elektromanyetik ışımalar X-ışınları kategorisine girer. Elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili kısmına düşen bu kategorinin sınırları keskin değildir, kısa dalga boyu ucu γ -ışınları ile uzun dalga boyu ucu ise morötesi ışıkla karışır. X-ışınları, nitelik itibariyle sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

2.3.1. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışını, yüksek hızlı elektronlarla atom çekirdeğinin etkileşmesiyle ortaya çıkar. Yüksek hızlı elektron çekirdeğin yanından geçerken, Coulomb kuvvetinin etkisiyle yolundan sapabilir ve bu durumda enerji kaybeder. Kaybedilen bu enerji boşluğa elektromanyetik alan tarafından yayılır. De Broglie dalga modeline göre; elektron kendine eşlik eden elektromanyetik dalga ile çekirdeğin çevresinden geçer ve aniden saçılarak farklı bir yönde ivmelenir. Bu olaylar sonucunda enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybeder ve bu enerji elektromanyetik radyasyon olarak boşluğa yayılır. Bu bremsstrahlung, sürekli ya da frenleme ışınımı olarak adlandırılır. Bu şekilde, elektron birden çok bremsstrahlung etkileşmesine uğrayıp, enerjisini kısmen ya da tamamen yitirir. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin yaklaşık %1'i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışıma karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir. Sürekli X-ışınlarının oluşumu Şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Sürekli X-ışınlarının oluşumu

Analitik amaçlarla kullanılan X-ışınları dört şekilde elde edilir: Yüksek enerjili bir elektron demeti ile bir metal hedef bombardıman edilir (X-ışını tüpü), floresan X-ışınları (ikincil ışınlar) elde etmek için bir maddeye X-ışınları (birincil) gönderilir, X-ışını emisyonu olan bir radyoaktif kaynak ve sinkrotron kaynaklar kullanılır. En yaygın kullanılan X-ışını kaynağı, X-ışını tüpleridir. İçinden elektrik akımı geçirilen bir telin ısıttığı bir katot, termoiyonik ışınma yolu ile elektron salar. Katot ile metal hedef arasında uygulanan yüksek voltaj, elektronları hedefe doğru hızlandırır. Hedef yüzeyi elektron hüzmelerine göre belli bir açıya sahiptir. Elektronların yavaşlamadan hedefe varmalarını sağlamak için tüpün havası boşaltılmıştır. Hedefe (bir X-ışını tüpünde anoda) çarpan elektronlardan çok az bir kısmı enerjilerini bir defada ve tümüyle bir X-ışını fotonu olarak yayımlayabilir. Bu elektronlar maksimum frekanslı (minimum dalgaboylu) ışınları oluştururlar. Minimum dalga boyu (λ_{\min}) hedef üzerine gelen elektronun tüm kinetik enerjisini ($E = eV_0$) tek bir fotona vermesine karşılık geldiğine göre, E_x yayımlanan X-ışınının enerjisi olmak üzere;

$$E = eV_o$$

$$E_x = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

yazılabilir. Buradan λ_{min} için

$$\frac{hc}{\lambda_{min}} = eV_o \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{eV_o} \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir.

Bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{min} kısa dalgaboyu sınırıyla karakterize edilir. Burada, h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-27}$ erg·s), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_o ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir. Sürekli ışımaya ihtimali;

$$P \propto \frac{q^2 Z^2 T}{M_o^2} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada, q elektron yükü cinsinden parçacığın yükü, Z hedef maddesinin atom numarası, T parçacığın kinetik enerjisi ve M_o ise parçacığın durgun kütlesidir. Protonlar ve ağır parçacıklar elektron kütlesine göre daha büyük kütleye sahip olduklarından nispeten daha az ışırlar. Bu nedenle protonların meydana getirdiği sürekli X-ışını spektrumunun şiddeti elektronların meydana getirdiğinden dört milyon kez daha küçüktür. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu şu özelliklerle karakterize edilir.

- Kısa dalgaboyu limiti λ_{min} ; bu dalgaboyu altında radyasyon gözlemlenmez.
- Maksimum şiddetin dalgaboyu λ_{max} yaklaşık olarak $\lambda_{min}/2$ dir.
- Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır.

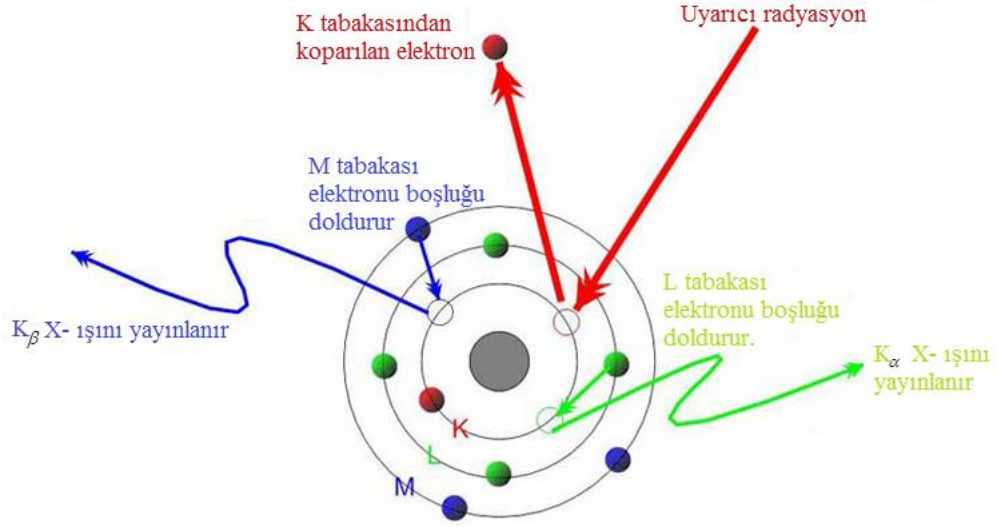
Sürekliğin dağılımı;

$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.6)$$

Kramer formülü ile verilir. K orantı katsayısı ve i akımdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi şiddet dağılımı tüp akımı (i) ve atom numarası (Z) ile orantılıdır.

2.3.2. Karakteristik X-ışınları

Elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe artar. Bu sayede çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik X-ışını diye adlandırılır.



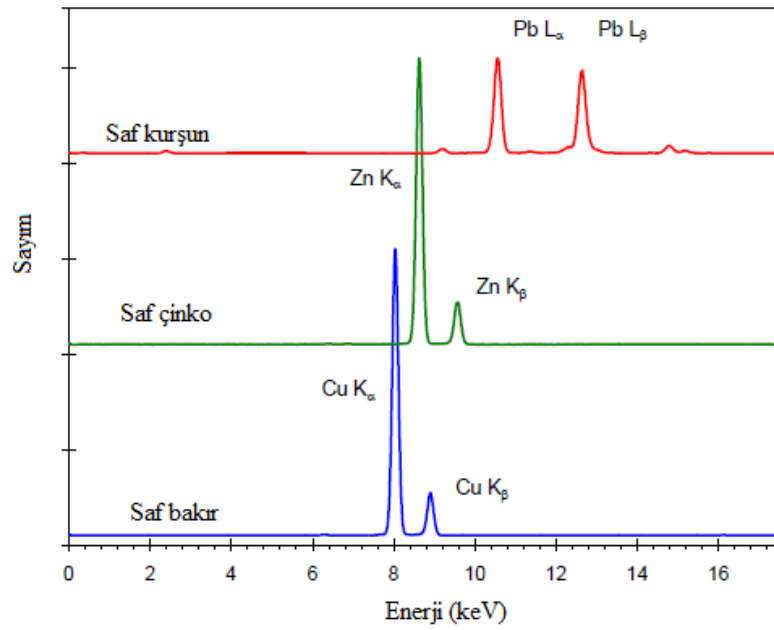
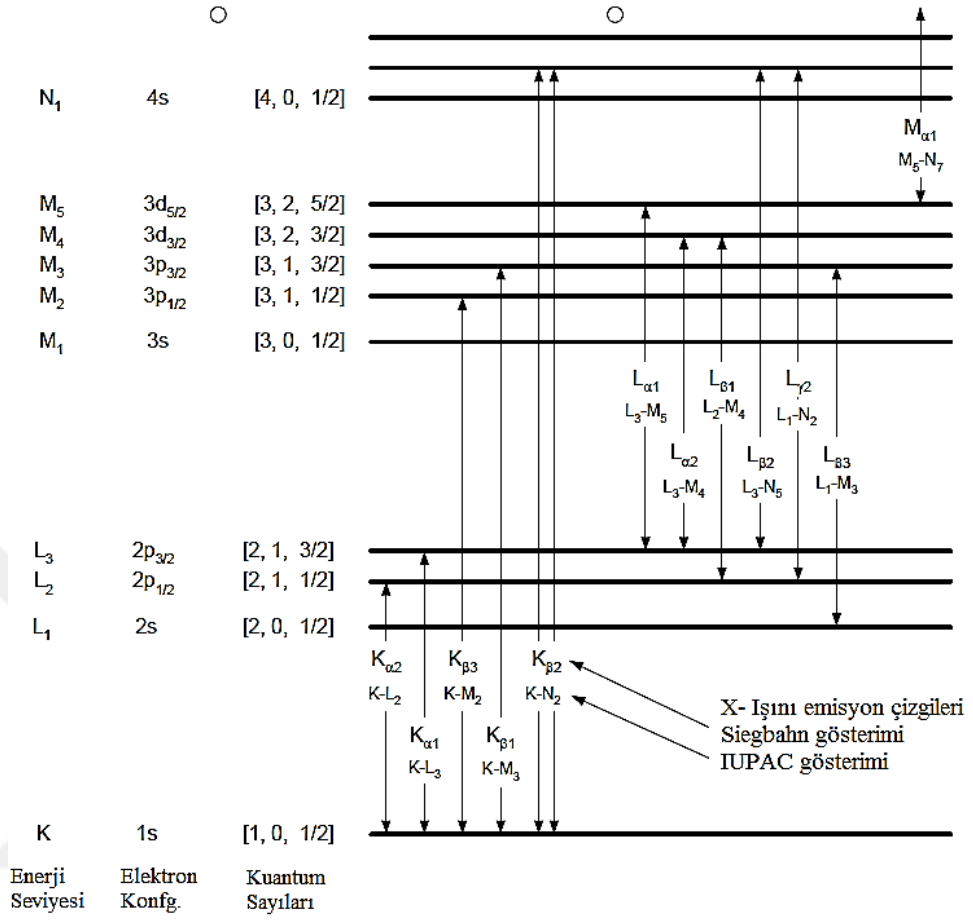
Şekil 2.13. Uyarıcı radyasyon ile iç kabuktan elektron koparılır ve atomun geçiş olan kabukları arasındaki enerji farkına eşit bir enerjiye sahip radyasyon yayımlanır.

Atomlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile açıklanabilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Atomun enerji soğurarak üst seviyelere çıkması uyarma (excitation), uyarılmış elektronun enerji yayımlayarak temel hale geçmesi ise uyarılmışlıktan kurtulma (de-excitation) olarak adlandırılır. Uyarılmışlıktan kurtulma tek bir basamakta olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik X-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $M\alpha$, $M\beta$, ... çizgilerini oluştururlar. Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC gösterimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4	$M\alpha_1$	M_5-N_7
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2	$M\alpha_2$	M_5-N_6
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3	$M\beta$	M_4-N_6
$K\beta_2$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-N_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3	$M\gamma$	M_3-N_5
$K\beta_2'$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_1-M_3	$L\gamma_4'$	L_1-O_2	$M\xi_1$	M_5-N_3
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-N_1	$M\xi_2$	M_4-N_2
$K\beta_4$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	L_2-O_4		
$K\beta_4''$	$K-N_4$	$L\beta_6$	L_3-N_1	$L\gamma_8$	L_2-O_1		
$K\beta_5'$	$K-M_5$	$L\beta_7$	L_3-O_1	$L\gamma_8'$	L_2-N_6		
$K\beta_5''$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\eta$	L_2-M_1		
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	$L\ell$	L_3-M_1		
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4				
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3				

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun $K\alpha$ çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa $K\beta$ çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L, M, N, ... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L\lambda$, $L\alpha$, $L\beta$, ..., M kabuğu için $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, ... ve N kabuğu için $N\alpha$, $N\beta$, ... çizgileri kısaca L, M ve N serileri ortaya çıkmış olur. İlgili elektron geçişleri sonucunda K tabakasından yayımlanan karakteristik X-ışınları Şekil 2.14'de gösterilmiştir. K geçişleri daha düşük dalga boylarında bulunur ve α_1 ve α_2 olarak işaretlenen geçişler arasındaki enerji farkının (β_1 ve β_2 'de de olduğu gibi) çok küçük olması nedeniyle deneylerde daima tek bir hat çıkmaktadır (Şekil 2.14).



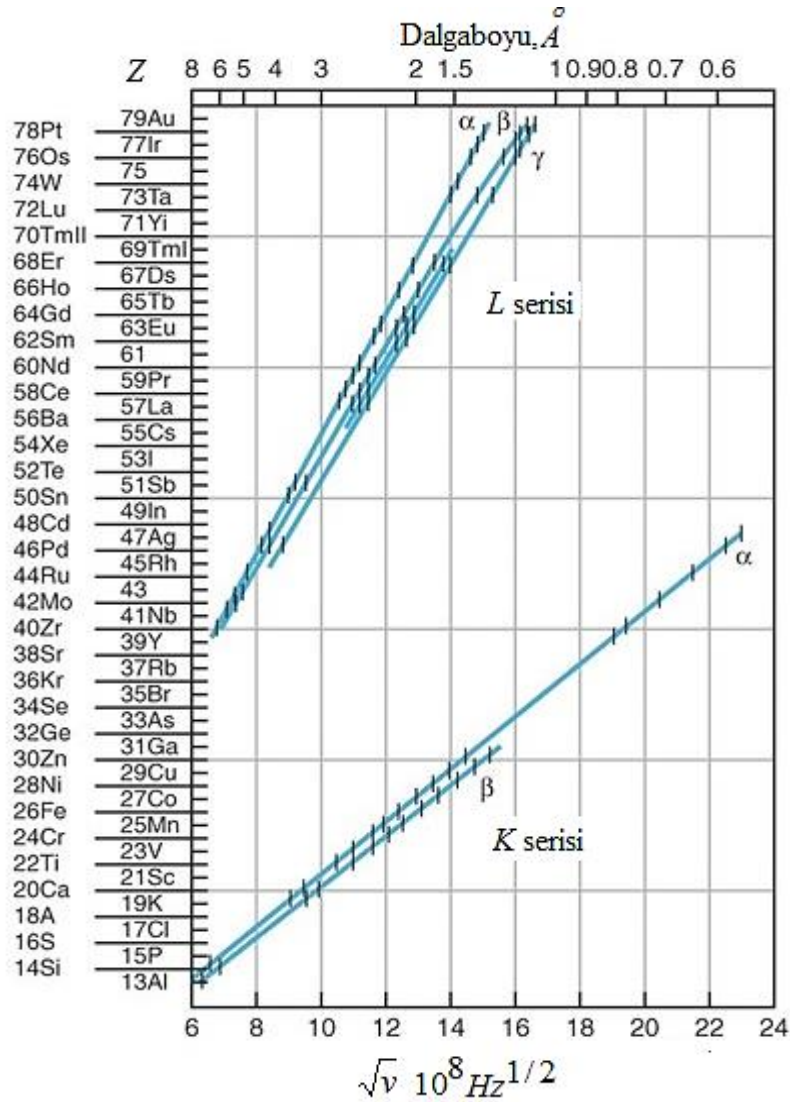
Şekil 2.14. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik X-ışınları

2.4. Moseley Kanunu

X- ışını analiz ve modern X-ışını fiziği uygulamaları atom numarasının bir fonksiyonu olarak X- ışını enerjilerinin tahmin edilebilirliği açısından Moseley Yasası'na dayanır. 1913'de, Henry Moseley elementlerden yayımlanan X-ışını frekanslarını ölçtü ve X-ışını frekanslarının elementin atom numarasını tespit etmek için kullanılabileceğini gösterdi. Bu elementin atom numarasını doğrudan belirlemeye izin veren ilk deneydi. Moseley alüminyumdan altına kadar 39 elementin çizgisel spektrumunu araştırdı ve spektrumların tümünün önemli oranda birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda görülmekte idi. Moseley her serinin n . çizgisinin ν_n frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z 'ye karşı ν_n grafiğini çizerek,

$$\sqrt{\nu_n} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (2.7)$$

ifadesini elde etti. Denklem (2.7) bütün X-ışını serileri için geçerlidir. Moseley Kanunu'na göre bazı spektral çizgileri için atom numarası ile frekans arasındaki ilişki Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



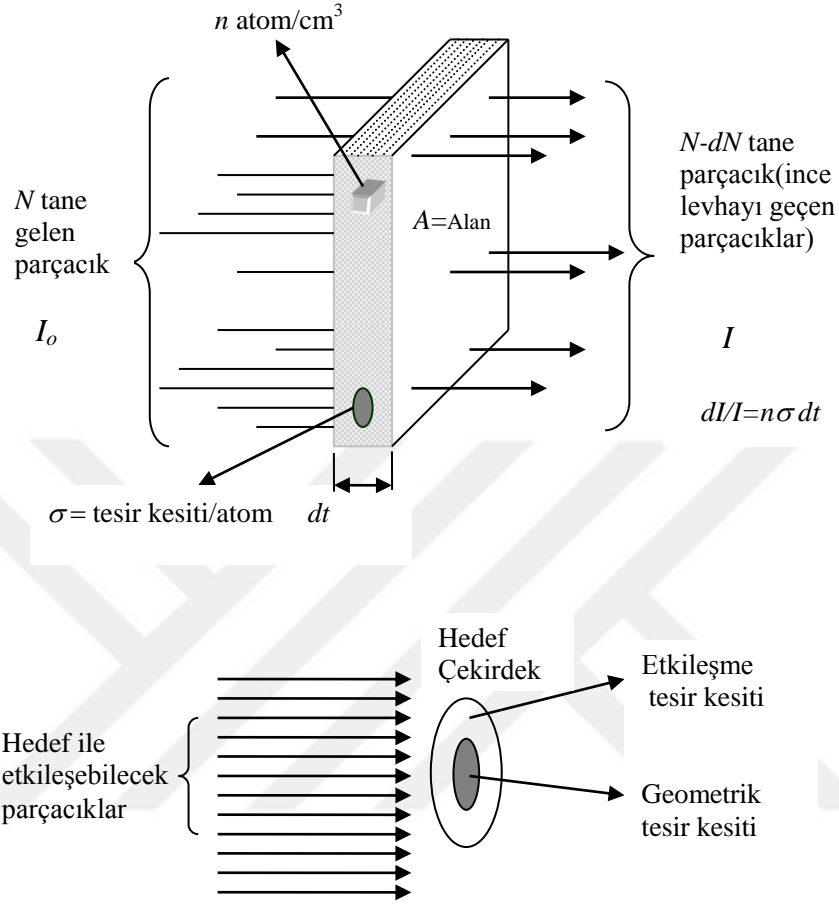
Şekil 2.15. X-ışınının emisyon frekansı ile atom numarası arasındaki ilişki

Şekil 2.15, verilen bir serinin (K veya L) frekansının karekökü ile bu ışının elde edildiği elementin atom numarası arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Atomun elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler esnasında boşluğun olduğu düzeyde veya daha alt düzeylerde bulunan elektronlar, boşluğu doldurmak için harekete geçen elektron ile çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin küçülmesine neden olurlar. Çekirdeğin bir yörünge elektronuna uyguladığı çekimi, bu elektron ile çekirdek arasında kalan diğer elektronlar nedeniyle azaltan bu etkiye perdeleme denir. Perdeleme nedeniyle çekirdek kendi yükünden beklenen etkiyi göstermez ve sanki yükü bir miktar azalmış gibi davranır, bu yük ($Z - \sigma$) etkin yük olarak adlandırılır. Burada σ perdeleme sabitidir.

2.5. Tesir Kesiti

Bir işlemin gerçekleşme ihtimalini tanımlayan tesir kesiti kavramı; bir olay için deneysel olarak ölçülebilen değerleri ile onun teorik olarak hesaplanabilen değerlerinin karşılaştırılabilmesine imkân tanınması nedeniyle, atomik işlevlerin ayrıntılı olarak incelenebilmesini sağlar. Tesir kesiti, foton ile madde arasındaki etkileşmenin türüne göre isimlendirilir. Örneğin foton madde tarafından soğuruluyorsa soğurma tesir kesiti, madde tarafından saçılmaya uğratılıyorsa saçılma tesir kesiti ifadeleri kullanılır.

A yüzeyine ve dt kalınlığına sahip ince bir levha üzerine I şiddetiyle gelmekte olan bir foton demetini düşünelim. Bu foton demeti ince levhadan geçerken atomlardan birine çok yaklaşırsa, bu atom tarafından fotonun yutulma yada saçılma ihtimali vardır. σ 'nın bir atomu kuşatan etkin alan olduğunu varsayalım. Eğer gelen foton bu alana düşerse foton bu alanla etkileşme yapacaktır. Levhanın birim hacmi başına n tane hedef atomu olsun (Şekil 2.16). Levha o kadar ince olsun ki, hiçbir atom öteki atom üzerine binmesin ve böylece her atomun gelen fotonla aynı ölçüde etkileşme ihtimali olsun. Eğer maddenin birim hacminde n tane atom varsa Adt hacminde $nAdt$ tane atom bulunur. Birim yüzeye düşen atom sayısı ise ndt olur. Bir atomun işlem gördüğü etkin alan σ ise ndt sayıda atomun işlem gördüğü etkin alan $n\sigma dt$ olur. Buna göre toplam etkin alan $nA\sigma dt$ dir.



Şekil 2.16. Tesir kesiti ile gelen demetin şiddeti arasındaki ilişki ve tesir kesitinin geometrik yorumu

Toplam etkin alan, madde üzerine gelen fotonun maddeyle etkileşmesi sonucu herhangi bir olayın meydana geldiği alandır. Toplam etkin alanın toplam yüzey alanına oranına etkin alan kesri denir. Etkin alan kesri F ile gösterilirse;

$$F = \frac{\text{Toplam etkin alan}}{\text{Toplam yüzey alanı}} = \frac{nA\sigma dt}{A} = n\sigma dt \quad (2.8)$$

olur. Bu nicelik I şiddetindeki şuanın ince levhadan geçerken şiddetinde meydana gelen değişiklik kesrini temsil eder. Buna göre şiddetteki dI değişimi;

$$dI = -(n\sigma t)I \quad (2.9)$$

ifadesi ile verilir. İfadedeki (-) işareti t kalınlığı arttıkça I şiddetinin azalacağını gösterir. Bu ifadeden hareketle;

$$I = I_0 e^{-n\sigma t} \quad (2.10)$$

elde edilir. Gelen şuanın başlangıçtaki şiddeti I_0 , şuanın t kalınlığındaki malzemeyi geçtikten sonraki şiddeti ise I dir. Şuadaki parçacık sayısı şuanın şiddeti ile orantılı olduğundan (2. 10) ifadesi parçacıkların sayısı cinsinden;

$$N = N_0 e^{-n\sigma t} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Burada N_0 ; ince levhaya gelen parçacıkların sayısını N ise t kalınlığındaki levhayı geçen parçacıkların sayısını göstermektedir. Eğer $n\sigma t \ll 1$ ise bu durum hem levhanın geometrik olarak çok ince olmasını hem de σ 'nın çok küçük olmasını ifade eder. Buna göre; $e^{-n\sigma t} \ll 1$ ise $e^{-n\sigma t} = (1 - n\sigma t)$ yazılabilir ve (2. 11) ifadesi;

$$N = N_0(1 - n\sigma t) \quad (2.12)$$

şeklini alır. Böylece t kalınlığını geçerken herhangi bir işleme uğrayan (ilgilenilen etkileşmeye giren) parçacıkların sayısı N_s için;

$$N_s = N_0 - N = N_0 - N_0(1 - n\sigma t)$$

$$N_s = N_0 n\sigma t \quad (2.13)$$

yazılabilir. Buradan da σ için,

$$\sigma = \frac{N_s}{N_0 n \sigma t} \quad (2.14)$$

ifadesi elde edilir. Tesir kesiti diye adlandırılan ve ilgilenilen olayın meydana gelme ihtimaliyetinin bir ölçüsü olan σ 'nın birimi barn'dır ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). σ alan boyutundadır ve ilgilenilen olayın tabiatına göre hedefin birim yüzey alanından küçük veya büyük olabilir.

2.6. Floresans Verim, Auger Olayı ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomda floresans verimi, bir enerji seviyesinde veya alt enerji seviyesinde herhangi bir yolla meydana gelen boşluğun, karakteristik X-ışını yayınılanarak doldurulması olasılığıdır (Grieken and Markowicz 1993). Bir atomdaki elektronlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile izah edilebilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Bir spektral seviyeden yayımlanan X-ışını fotonlarının sayısının aynı seviyede oluşturulan boşlukların sayısına oranı floresans verim olarak adlandırılır. Buna göre bir atomun K tabakasında, herhangi bir yolla meydana getirilen bir boşluğun bir karakteristik X-ışını yayınılanarak doldurulması ihtimaline K tabakasına ait ortalama floresans verim denir.

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} = \frac{\sum n(K)}{\eta_K} = \frac{n(K_\alpha) + n(K_\beta) + \dots}{\eta_K} \quad (2.15)$$

I_K numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının sayısıdır ve K tabakasına geçişlerin toplam sayısı $\sum n(K)$ 'ya eşittir. η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Bir i tabakası için ortalama floresans verim;

$$\omega_i = \frac{I_i}{\eta_i} \quad (2.16)$$

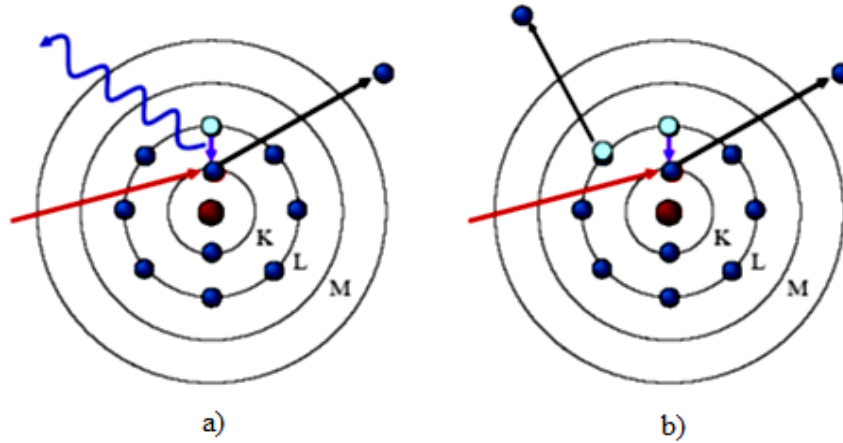
olur. Floresans verim $I_i = \eta_i$ olduğu durumda maksimum olur yani ϖ 'nın maksimum değeri 1'dir. Ortalama floresans verim seviye genişlikleri kullanılarak;

$$\varpi_i = \frac{\Gamma_R(L_i x)}{\Gamma(L_i)} \quad (2.17)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada $\Gamma_R(L_i x)$ verilen tabakalar arası geçişlere göre ışımalı seviye genişliği, $\Gamma(L_i)$, L_i seviyesi için toplam seviye genişliğidir.

Coster-Kronig geçişleri eğer enerji seviyesi alt enerji seviyelerine sahipse söz konusudur. Bu geçişler, aynı baş kuantum sayısına sahip alt enerji seviyeleri arasındaki elektron ve boşluk kaymasıdır. K enerji seviyelerinin alt enerji seviyesi bulunmadığından K tabakası floresans verimi hesaplanırken Coster-Kronig geçişlerinin herhangi bir etkisi yoktur.

Bir atomun iç kabuğundaki boşluk oluşumunun üst kabuk elektronu ile doldurulması sonucu serbestleşen enerji her zaman karakteristik X-ışını emisyonu olarak ortaya çıkmaz. Bu enerji dış kabuktan bir elektrona verilerek onun Auger elektronu olarak yayınlanmasını sağlayabilir (Şekil 2.17). Auger elektronu emisyonu nedeniyle X-ışınlarının floresans verimi düşer.



Şekil 2.17. a) Karakteristik X-ışını emisyonu, b) Auger elektron emisyonu.

Auger etkisi özellikle atom numarası küçük olan elementler için daha yaygındır, çünkü atomlarının elektronları daha zayıf bağlıdır ve karakteristik ışınları daha kolay soğurur. K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali;

$$a_K = \frac{I_{K(\text{Auger})}}{\eta_K} \quad (2.18)$$

olur. Burada I_K ışımaz geçişlerin sayısı, η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Floresans verimin maksimum değeri 1 olduğuna göre $(1-\omega)$ değeri Auger elektronu yayımlanması ile doldurulan boşlukların kesrini verir. Buna göre aynı boşluk dağılımı için $\bar{\omega}_i$ i. tabakanın ortalama floresans verimi ve \bar{a}_i ortalama Auger verimi olmak üzere;

$$\bar{\omega}_i + \bar{a}_i = 1 \quad (2.19)$$

yazılabilir.

2.7. Atomun Uyarılması

Herhangi bir dış etki olmaksızın bir elementteki atomlar enerjilerinin minimum değerine karşılık gelen temel halde bulunur. Atomlar, uyarılmış hallere yalnız dış etkiler sonucu geçebilir. Atomların genel uyarılma mekanizmalarını şu şekilde sıralayabiliriz.

2.7.1. Sıcaklık ile uyarma

Mutlak sıfırda, verilen bir elementin bütün atomları durgundur ve her bir atomdaki elektronlar temel enerji seviyesindedir. Sıcaklık mutlak sıfırın üstüne çıktığı zaman atomlar termal harekete geçerler ($mv^2 / 2 \approx 3kT / 2$). Bu olaya sıcaklık ile uyarma denir. Sıcaklık ile uyarılan atomların elektromanyetik enerji yayınlanmasına sıcaklık radyasyon yayınlanması adı verilir. Sıcaklık arttıkça, sıcaklık radyasyon yayınlanmasının şiddetinin artacağı açıktır.

Termodinamik denge halinde atomların farklı enerjili seviyelerine göre dağılması Boltzmann kanunu ile verilir. Bu kanun, birim hacimde N sayıda aynı tür atom bulunduğu varsayılırsa, birim hacimdeki m ve i uyarılmış seviyelerdeki atomların sayısı için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$N_m = N_i \frac{g_m}{g_i} \exp\left[-\frac{E_m - E_i}{kT}\right] \quad (2.20)$$

Burada; g_m, g_i, E_m ve E_i sırasıyla m ve i uyarılmış enerji seviyelerin istatistik ağırlıkları ve enerjileri, k Boltzmann sabiti, T ise sıcaklıktır. (2.20) ifadesindeki sıcaklık, atomların uyarılmış enerji seviyelerine göre dağılımı karakterize eder ve uyarılma sıcaklığı diye adlandırılır. Benzer olarak, atomun temel ve herhangi bir m uyarılmış seviyesi için aynı kanunu yazalım:

$$N_m = N_1 \frac{g_m}{g_1} \exp\left[-\frac{E_m - E_1}{kT}\right] = N_1 \frac{g_m}{g_1} \exp\left[\frac{\varepsilon_m}{kT}\right] \quad (2.21)$$

(2.20) ve (2.21) ifadelerinden görüldüğü gibi $T \rightarrow 0$ 'a yaklaştıkça, $N_m \rightarrow 0$ 'a yaklaşır. Yani sıcaklık sıfıra yaklaştıkça, herhangi bir uyarılmış haldeki atomların sayısı sıfıra yaklaşır. Başka bir deyişle, atomların hepsi temel halde olur. Termodinamik denge koşulunda, sıcaklığın istenilen bir değerinde

$$N_1 > N_2 > N_3 > \dots, \quad (2.22)$$

olur. Burada N_1 , birim hacimde temel halde olan atomların sayısı, N_2, N_3, \dots ise sırasıyla birinci, ikinci, ... uyarılmış haldeki atomların sayısıdır.

2.7.2. Optik uyarma

Atomlar optik yollarla da uyarılabilirler. Temel halde bulunan atomlar, üzerlerine düşen ışık fotonlarını soğurarak temel halden uyarılmış hallere geçebilir. Atomun temel halden herhangi bir uyarılmış hale geçmesi için, üzerine düşen fotonun enerjisinin, söz konusu seviyenin uyarılma enerjisinden küçük olmaması gerektiği açıktır. Eğer atom üzerine düşen fotonun enerjisi, seviyenin iyonlaşma enerjisinden küçük değilse atom elektron kaybeder veya iyonlaşır. Bu olaya fotoiyonizasyon denir.

Uyarılmış seviyelerin yaşam süresi çok kısadır. Bu nedenle optik uyarma bittikten sonra atom bir süre elektromanyetik ışınım yayınlar. Optik yolla uyarılmış atomların elektromanyetik ışınım yayınlanmasına, fotolüminesans denir. Foto uyarma bittikten sonra ışınım yayınlanması kısa süre devam ederse yayınlanma fluoresans olarak adlandırılır.

Atom belli ν frekanslı fotonları soğurarak temel halden herhangi bir hale uyarılırsa ve hemen aynı frekanslı foton yayınlarken tekrar temel hale geçerse, elektromanyetik radyasyon yayınlanmasına rezonans yayınlanması denir. Rezonans yayınlanmasına karşılık gelen spektral çizgilere, rezonans çizgiler olarak adlandırılır. Rezonans çizgiler atomun temel ve ona en yakın uyarılmış seviyeleri arasında meydana gelir ve buna göre atomun en şiddetli çizgileridir.

2.7.3. Çarpışma ile uyarma

Atomun uyarılma mekanizmalarından biri de çarpışma ile uyardır. Çarpışan parçacıkların (atomlar, iyonlar, elektronlar,...) kinetik enerjisi, atomun uyarılma enerjisinden küçük değilse, atom bu enerjiyi ya kısmen ya da tamamen soğurarak temel halden uyarılmış hallere geçebilir.

Çarpışma ile uyardırmaya, spektroskopide ışık kaynakları gibi kullanılabilen gaz boşalmaları iyi bir örnek olarak gösterilebilir. Bu durumda uyarıcı parçacıklar rolünü elektrik alanında hızlanan elektronlar oynar (Özdemir 2002).

2.8. Halojen Lambalar

Halojen lambaların çalışma prensipleri normal akkor telli lambalar gibidir. Cam tüp içerisinde akım geçirilerek kızdırılan ve ışık yayan bir flaman bulunmaktadır. Fark şuradan kaynaklanır; camın içerisindeki dolun gazında bulunan halojen sayesinde filamanın sıcaklığı 2900 °C'ye kadar yükseltilebilmektedir. Böylece halojen ampul içerisindeki filamandan daha yüksek ve daha beyaz bir ışık elde etmek mümkün olmaktadır. Halojenin yaptığı iş şu şekilde açıklanabilmektedir. Yüksek ısı nedeniyle buharlaşan volfram ile gaz biçiminde bir bileşik oluşturur ve sıcak flaman geri döner. Bileşik içerisindeki volfram flaman yapışır ve açığa çıkan halojen ortama geri döner. Bu şekilde volframın buharlaşarak yok olmasının önüne geçilir. Normal akkor telli lambalara göre ömürleri 2 kat daha uzundur (2000 Saat).

Verdikleri ışık daha parlak ve beyazdır. Flamandan kopan volfram parçalarının camın iç yüzeyine yapışması halojen vasıtasıyla engellendiğinden camın iç yüzeyi temiz kalır. Piyasada bu ampullerin çok değişik formları bulunmaktadır. Bunların bir kısmı 220V ile kullanılırken bir kısmı da 12V ile kullanılabilirler. Dimmer kullanılarak bu ampullerin ışığı sıfırdan maksimuma kadar ayarlanabilir.

2.9. Isıl Çiftler (Thermocouple)

Elektriksel sıcaklık ölçme yöntemlerinden en çok kullanılanıdır. Elektron kaybetme özellikleri (iş fonksiyonları, work function) birbirinden farklı iki metal tel birleştirilirse diğer iki ucunda bir elektromotor kuvvet (emk) oluşur. Bundan yararlanarak termoçift yapılır. Termoçiftin çalışma prensibi SEEBECK etkisi olarak bilinen termoelektriksel olaya dayanır. Seebeck'e göre farklı malzemelerden yapılmış iki iletken veya yarı iletkenin uçları birleştirilir ve elde edilen uçlar farklı sıcaklıklara maruz bırakılırsa uçlar

arasında bir termik gerilim (elektromotor kuvvet, emk) meydana gelir. Bunun nedeni sıcak kaynaktan soğuk kaynağa doğru hareket eden elektronların doğurduğu elektromotor kuvvettir. Elektron akısına zıt yönde oluşan bu kuvvete “seebeck elektromotor kuvveti”, olaya “Seebeck Termoelektriksel Olayı” ve bu şekilde oluşturulmuş devreye de “Isıl Çift (Termocouple) Devresi” denir. Bu emk, duyarlılığı yüksek bir analog veya digital voltmetre (DVM) ile ölçülerek sıcaklık bulunabilir.

Bu olayın tersi de mümkündür. Uygun bir termoçiftin iki ucuna bir d.c. gerilim uygulanırsa, akımın yönüne bağlı olarak, kavşakta ısınma veya soğuma olabilir. Bu olaya da Peltier Olayı denir. Yalnız bunun için klasik termoçiftlerin yerine metal oksit yarıiletkenler kullanılır (Çolakoğlu *et al.* 1995). Termoçift yapımında seçilen metal çiftinin elektropozitiflik sıralamasında birbirinden uzak olmaları, birim sıcaklık farkı başına ortaya çıkan elektromotor kuvvetin büyük olmasını sağlar.

Çizelge 2.3. Farklı tip termoçiftler ve oluşan elektromotor kuvvetler (T.C. Wires and Cables Ltd).

Kullanılan İletkenler	Kodu	0°C referans ta 100°C	Ölçme bölgesi	Standard
Kromel/Alumel (Ni-Cr/ Ni-Al)	K	4.10	-200°C- +1100°C	BS 1827 ISA-K
Bakır /Konstantan	T	4.24	-250°C- +500°C	BS 1828 ISA-T
Demir /Konstantan	J	5.27	+20°C- +700°C	BS 1829 ISA-J
Kromel /Konstantan	E	6.32	0°C- +800°	-----
Platinyum/ Platinyum (%13 Radyum)	Ux13	-----	-200°C - +1800°C	-----

Sanayide ve laboratuarlarda ve sıcaklık ölçme cihazlarında ticari termoçiftler yüksek fiyatlarla satın alınıp kullanılmaktadır. Bunun yerine iki farklı malzemeden (bakır, demir, konstantan gibi) tel alınıp termoçift yapılırsa oldukça ekonomik olmaktadır. Yapılacak 20-30 termoçiftten bir tanesi kalibre edilerek diğerleri de aynı eğri veya listeden yararlanılarak kullanılabilir. Ticari olarak kullanılan bazı termoçiftlerin özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. X-Işını detektörleri

Wilhelm Röntgen Conrad tarafından X-ışınlarının keşfi, tüpten uzakta olan malzemelerde fluoresans gözlemine dayanmaktadır. Sonra fotoğraf plakası ve gazla doldurulmuş iyonizasyon odalarının (elektrometreler) çok geçmeden X-ışınlarına duyarlı oldukları görülmüştür. Bu ilkelerle X-ışını deteksiyon temeli nerdeyse 100 yıl önceden başlamıştır. Fotoğraf plakaları ile X-ışınları ve γ -ışınlarının ilk gözlemlenmesinden sonra gaz dolu sayaçların (Segre 1980) gelişmesi ışınların ani deteksiyonuna yol açtı. Bu sayaçlar X-ışın foton enerjisini ölçme imkanını sağladı (Beckhoff 2006).

Orantılı sayaçlar neredeyse 100 yıldır kullanılmakta olmasına rağmen, hala güçlü avantajlar sunmakta olan önemli detektörlerdir. Bu avantajlardan birincisi, ucuz olması ve iç gaz-amplifikasyonu yüksek yük verimi için kullanımı kolay olmasıdır. Özellikle bu detektörler elektronik girişimlere duyarsızdır ve buna göre sert ortamlar için uygundur. Ayrıca gaz detektörler büyük alanlar tespiti için iyi bir seçimdir. Hala kolay üretilmesine rağmen, daha karmaşıktır, çok telli veya çok şeritli anot tasarımları aynı zamanda geniş alanlarda uzaysal ve enerji rezolüsyonuna izin verir. Gaz detektörlerin ana dezavantajı düşük yoğunluktur ve bunun sonucu X-ışını algılama için düşük bir verim olmasıdır.

Yüksek enerjili fotonlar için çok daha yüksek algılama verimliliği olan bir alternatif, sintilasyon detektördür. İlk iyonize radyasyonun gözlemleri, karanlık laboratuvarlarda flüoresans ekranlara bakarak yapılmış iken, en modern sintilasyon detektörlerde flüoresans ışığı tespiti için fotoçalgıtıcı, fotodiyotlar veya CCD bağlanmış bir sintilatör malzeme kullanılır. Bu detektörlerin faydası ağır elementlerin sintilatör kristallerini kullanarak sert X-ışınları için çok küçük ve etkili hale getirilebilir olmasıdır. Sintilatör ile ilgili olarak, bu detektörlerin hızı artırılabilir. Sintilatör malzemelerin geniş alanları

çok sayıda ışık detektörlerine bağlandığı zaman, tıbbi uygulamalarda kullanmak için yüksek görüntüleme etkinliğine sahip bir detektör elde edilir. Sintilatör detektörlerin dezavantajı onların düşük rezolüsyonudur.

Bu nedenle yüksek yoğunluklu bir malzeme ile iyonlaşma odası ilkesini gerçekleştirmek için bir araştırma oluşturulmuştur. Sonuçta, kısa bir süre sonra yüksek saflıkta germanyum (HPGe) ve silisyum (Si) elde edilerek ilk Ge(Li) ve Si(Li) detektörleri 1960'ların başında üretildi. Bu detektörler gaz detektörü ve sintilasyon detektörlerine göre daha yüksek bir rezolüsyon sundu. Nedeni, gazlarda birincil bir temel yük oluşturmak için yaklaşık 20 eV'tan 30 eV'a kadar ortalama enerji gerekirken yarı iletkenler için bunun sadece bir kaç eV olmasıdır. Böylece, on kat daha yüksek birincil yük taşıyıcıları, istatistiksel dalgalamaları azaltarak üretilmektedir. Ayrıca, yüksek yük oluşumu düşük gürültü ile doğrudan ölçüme izin verir.

Düzlemsel Si(Li) ve Ge(Li) detektörleri iyonlaşma odasına benzer yarı iletkenlerdir. Prensipte uygun bir katı hal sayacında, çığ diyot da mevcuttur. Çığ işlemi yüksek gürültü nedeniyle, bu yüksek çözünürlüklü uygulamalar için kullanılmaz. Çok telli odalara benzer bir katıhal analogu arayışı, silisyum sürüklenmiş detektörü (SDD) gibi çok yönlü cihazın üretimi ile sonuçlandı. Aslında yüksek enerjili parçacıkları algılamak için tanıtılan uzaysal çözünürlüklü detektörler, umut verici bir yeni X-ışını detektörü oldu.

Düzlemsel Si(Li) ve Ge(Li) detektörlerin ana dezavantajlarından biri, soğutma için sıvı nitrojen ihtiyacıdır. Vakum ile izole edilmiş kriyostatlar bu algılama sistemlerini oldukça büyük yapıp kullanımın zorlaştırır. Soğutmanın nedeni, oldukça yüksek bir okuma kapasitans ile birlikte oda sıcaklığında yüksek akım sızmasıdır. Çünkü bu detektörler alanla orantılı kapasiteli bir plaka kondansatörden oluşmaktadırlar. Yüksek kapasitans sonucu seri gürültünün yüksek katkısıdır ki bu da uzun "shaping time" gerektirir. SDD'de yük büyük bir alandan küçük kapasitansı olan okuma düğmesine sürüklenir. Böylece seri gürültü azalır ve daha kısa "shaping time" kullanılabilir. Bu iki avantaj sunar: birincisi hızlı sayma etkinleşmesi ve aynı zamanda, büyük ölçüde

soğutma ihtiyacını azaltarak daha yüksek akım sızıntısıdır. Halen oda sıcaklığında SDD için 180 eV mertebesinde bir enerji rezolüsyonu (Glasser, 1993), ve ilk sıvı nitrojenle soğutulan sistemlere kıyasla “shaping time” 250 ns elde edilir.

X-ışını detektörü bir X-ışını fotonu tarafından detektör malzemesi içinde bırakılan enerjii elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılır. Uygun bir elektronik zincir vasıtasıyla bu elektrik sinyalin okuma işlemi, foton tarafından bırakılmış enerji ve olayın tahmini varış zamanını ölçmek için kullanılır. X-ışını fluoresans tekniklerde, gaz sayaçları, sintilasyon detektörler ve azot soğutmalı veya peltier soğutmalı yarı iletken detektörler kullanılabilir.

3.1.1. Gaz sayaçları

Gaz sayaçları orta enerji rezolüsyonu, oda sıcaklığında çalışma, büyük algılama alanları ve yüksek sayma oranları yeteneği ile karakterize edilir. Bir gaz sayacı içine elektrik alanı uygulanmış bir gaz hacmi içerir. Genellikle, silindirik gaz konteyner dış yüzeyi bir elektrot (katot) ve silindir eksenini boyunca olan bir tel diğer bir elektrot (anot) olarak kullanılır. Gazda çoğu fotoelektrik etkisi ile X-ışını radyasyon altında üretilen elektronlar, iki elektrot arasında uygulanan uygun bir voltaj farkı ile anota giderken hızlandırılır (bir gaz detektörü düzeni), böylece gaz atomları ile çarpışarak iyonizasyon meydana gelir. Bu nedenle elde edilen sinyal genliği gelen foton enerjisi ile (ve voltajla) orantılıdır. En sık kullanılan gazlar yüksek saflıkta olan argon, ksenon, neon ve kriptonudur (Beckhoff 2006).

3.1.2. Yarı iletken detektörler

Yarı iletken detektörlerde, elektron boşluk çiftleri detektör materyali içinde fotonun doğrudan etkileşimi ile oluşturulur, bu gaz sayacında meydana gelen birincil elektron-iyon çiftlere benzer. Aksine, çıkış sinyali herhangi bir çarpma işlemi yapmadan birincil yüklerin toplanması ile elde edilir. Gaz detektörüne göre, yarı iletken detektörler yüksek atom numarası (Z) ve yoğunluğa sahipler. Ayrıca, bir yarı iletken malzeme içinde yük

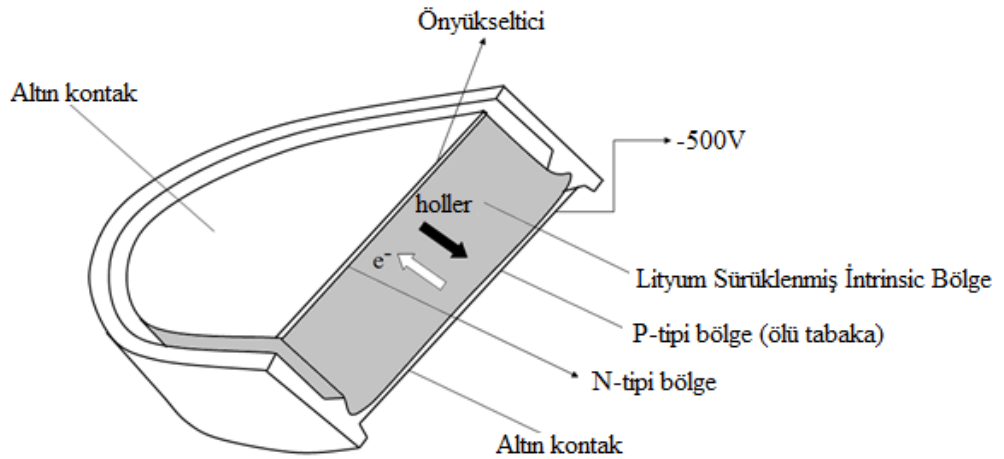
taşıyıcı çifti oluşturmak için gereken ortalama enerji bir kaç elektron-volttur (Si için 3.62 eV ve Ge için 2.96 eV), bu miktar gazlar için yaklaşık 30 eV ve sintilatör fotodetektör sistemi için en iyi 25 eV olabilir. Bu enerji/yük dönüştürme faktörlerine göre, verilen bir enerji için oluşturulmuş yük taşıyıcıların sayısı yarıiletken detektörlerde gaz detektörlerine göre daha yüksektir ve bu elde edilmiş X-ışını spektrum piklerde çok küçük istatistiksel genişlemeye yol açar. Bu nedenle, günümüzde yarıiletken detektörler X-ışını spektroskopide, özellikle enerji rezolüsyonu çok önemli olduğu zaman en çok tercih edilen detektörlerdir (Beckhoff 2006).

3.1.2.a. Si(Li) Yarı iletken detektörlerinin çalışma prensibi

Karakteristik X-ışınları, hem genel olarak düşük enerji bölgesinde yer almakta, hem de enerjileri birbirine yakındır. Buna göre, bu enerji bölgesinde ayırma gücü ve detektör verimi çok iyi olan yarı iletken detektörler tercih edilir. X-ışını şiddet ölçümlerinde en önemli gelişmelerden biri yüksek rezolüsyona sahip Si(Li), Ge(Li), HPGe gibi yarı iletken katıhal detektörlerinin yapılmasıdır. Silisyum ve Germanyum yarı-iletken sayaçlar, yaklaşık olarak bir santimetre çapında 3-5 mm kalınlığında p-i-n tipi bir diyottan ibarettir. p-tipi (pozitif bölge) bir tek kristalin bir yüzü uygun katkı atomları katmak suretiyle n-tipi (negatif bölge) bir bölge oluşturulur. Bu sayaçlarda akseptör kirliliklerinden dolayı gürültü seviyesi herhangi bir fotondan gelen pulsları maskeler. Bu kararlı-hal akımlarını kabul edilebilir bir seviyeye azaltmak veya elektriksel öz direnci artırmak için kristal içerisinde serbest yük taşıyıcılarından boş bir yarıiletken sürüklenmiş (i-tipi) bölge oluşturulmalıdır. Bu Silisyum maddesi içerisine Lityum iyonlarının sürüklenmesi ile yapılır. Li kristal yapı içerisine bir donör kirliliği olarak katılır ve i-tipi bölgede meydana gelen akseptör kirliliklerini telafi eder. Bu sayaçlara silisyum sürüklenmiş sayaçlar veya Si(Li) sayaçlar denir. Bu sayaç şematik olarak şekil 3.1'de verilmiştir. n-tipi tabaka bir elektriksel kontak görevi yapmaktadır. Sayaç yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Sayma işlemine katkıda bulunmayan bu tabaka ölü tabaka olarak adlandırılır. Ge(Li) sayaçlar 1cm^3 'ünde yaklaşık olarak 10^{12} kirlilik bulunan maddelerden yapılır. Ancak bu maddeler yüksek saflıkta (high-purity) sayaç yapmak için yeterli değildir. Yüksek saflıkta sayaç yapmak için donör ve akseptör

sayısı arasındaki fark 10^9 cm^{-3} mertebesinde olmalıdır.

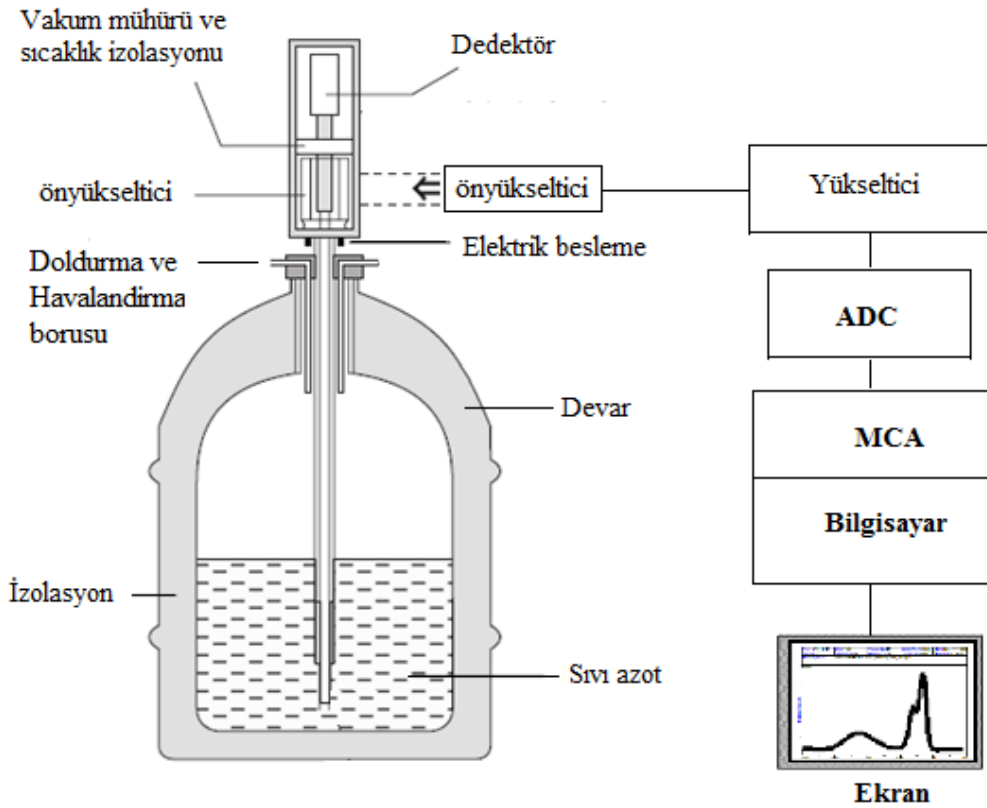
Lityum mobilitesi ve elektronik gürültüyü azaltmak için sayaç sıvı azot kaynama sıcaklığında (77°K) tutulur. Dış ortamdan gelebilecek etkilerden dolayı, sayaç ince ($\sim 12,5 \mu\text{m}$ kalınlıklı) berilyum pencereleli bir muhafaza içine alınmıştır. Yük taşıyıcıların hareketi 500-1000 voltluk bir gerilimle sağlanır. Sayaca gelen bir foton sayaç maddesi (Si veya Ge) ile etkileşerek belli sayıda elektron-hol çiftleri meydana getirir. 77 K sıcaklıkta bir iyon çifti meydana getirmek için gerekli ortalama enerji Si için $3,76 \text{ eV}$ ve Ge için $2,96 \text{ eV}$ 'tur. Kapasitörde toplanan yük bir RC devresi ile potansiyel pulsuna dönüştürülür. Bu sayaçlarda yük toplanma zamanı fotonun etkileşme pozisyonuna ve uygulanan gerilime bağlı olup $\sim 25\text{-}50 \text{ ns}$ arasındadır.



Şekil 3.1. Yarı iletken detektör

3.1.2.b. Sayma sistemi

Sayma sistemini oluşturan elemanlar genelde bir sayma sistemi, bir detektör, ön yükseltici, yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağından ibarettir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sayma sistemi

3.1.2.c. Yüksek voltaj kaynağı

Meydana gelen yükleri toplamak için detektör üzerine bir yüksek voltaj uygulanmalıdır. Bir iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafından belirlenir ve küçük bir detektör için birkaç yüz volttan büyük bir detektör için 4000V'un üstüne kadar değişebilir (Debertin and Helmer 1988).

3.1.2.d. Ön yükseltici

Bir modern yarıiletken detektör ile bir yüke hassas ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü azaltmak için, genellikle bir alan-etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi de azot kaynama sıcaklığında muhafaza edilir. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan detektörün dış muhafazasından

içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek detektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici detektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Bu yükselticiden çıkan pulsların genlikleri veya yükseklikleri detektörde toplanan yük miktarı ile orantılı olmalıdır ve eğer fotonun tüm enerjisi detektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır.

3.1.2.e. Yükseltici

Yükselticinin iki temel görevi vardır:

- ✓ Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt edilme ve sayılma için uygun voltaj seviyelerine yükseltme
- ✓ Puls genliği, pulslar ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sağlayarak işlemi uygun bir forma sokmak.

Modern sistemlerde maksimum çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem bir unipolar çıkış (yani, sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü oranını (S/N) elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen “shaping time” sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezülasyon genellikle o zaman sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Üstelik daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Buna göre, eğer sistem 2.000 s'lik sayma hızlarında çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

3.1.2.f. Analog dijital dönüştürücü (ADC)

Analog dijital dönüştürücünün amacı yükselticiden gelen analog pulsun genliğiyle ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya dönüştürmektir. Böyle

bir işleme de analoğu sayısal dönüşürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında toplanır ve sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

3.1.2.g. Çok kanallı analizör

Çok kanallı analizör (MCA) sayısal hale getirilmiş pulsunu kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsuları sayar. Kalibrasyon işlemi ölçüme başlamadan önce standart kaynaklarla yapılmalıdır.

3.1.3. Yarı iletken detektörlerin avantajları ve dezavantajları

Avantajları:

- ❖ İyi rezolüsyona sahiptirler: 6-8 keV enerjili fotonlar için yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) 130 eV'a kadar düşmektedir. Dolayısıyla atom numaraları birbirine çok yakın elementlerin spektral çizgileri kolayca ayırtelebiiir.
- ❖ Bu sayaçlarda enerji dönüşümü çok verimlidir. Si(Li) ve Ge(Li) için sırasıyla 3,8 ve 2,9 eV başına bir elektron-hole çifti meydana gelmektedir.
- ❖ Saniye başına 10.000 sayıma kadar olan şiddetlerde puls-yükseklik kayması ve puls genişlemesi yoktur.
- ❖ Katı halde olduklarına göre, yeterli kalınlıktaki katı hal sayaçlarının kullanıldıkları spektral bölgedeki verimleri çok fazla olmaktadır.
- ❖ Sayaç hacminin küçük olmasından dolayı numunenin istenildiği kadar yakınında kullanılabilmesi mümkündür.

Dezavantajları:

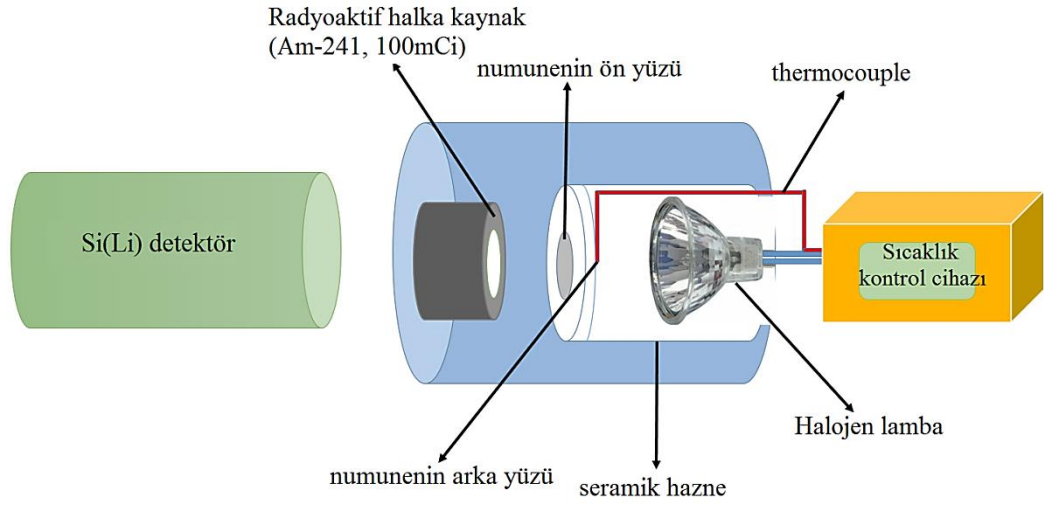
- ❖ Li'nin yüksek mobilitesinin önemli bir gürültü seviyesine neden olması ve yüksek sıcaklıklarda detektör karakteristiklerinin değişebileceğinden sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır.
- ❖ Gürültü seviyesinin fazla olmasından dolayı detektörün düşük atom numaralı elementlere uygulanabilirliği sınırlıdır.
- ❖ Saniyede yaklaşık 20.000 sayıdan fazla şiddetler için detektörün rezolüsyonu artan şiddetle hızla kötüleşir.
- ❖ Dalgaboyu ayırmalı spektrometrelere göre küçük atom numaralı elementlerde rezolüsyonun kötü olur.
- ❖ Düşük atom numaralı elementlerde detektör çıplak olarak yandan pencereci olarak kullanılabilir. Ancak bu durumda kullanılan detektör yüzey kirlenmesine karşı hassaslaşır.
- ❖ İyi rezolüsyon için etkin alan küçük olmalıdır.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

Ticari olarak Alfa Aesar firmasından edinilen yüksek saflıkta toz formundaki 3d ve 4d elementleri bir el havanı kullanılarak öğütülmüş, daha sonra homojen bir dağılım elde etmek için numune mikserinde karıştırılmıştır. Böylece parçacık büyüklüğü ve soğurma etkileri imkanlar dahilinde en aza indirilmiştir. Farklı kütle ve kalınlığa sahip 13 mm çapında numuneler elde etmek için SPECAC manuel hidrolik press makinası yardımı ile 7 ton basınç uygulanmıştır. Tabletlerin kütleleri 10^{-4} gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır.

3.3. Deney Geometrisi

Deney geometrisi Si(Li) detektör, alüminyum bir hazne ve kurşun kolimatör içindeki 100mCi Am-241 halka kaynak, kaynağın karşısında seramik bir haznenin ön yüzünde numune yerleştirmek üzere tasarlanan bir aparat, numune sıcaklığını artırmak için numunenin arka yüzünün hemen karşısında bir halojen lamba ve numunenin sıcaklığını kontrol etmek amacıyla sıcaklık kontrol cihazına bağlı numunenin arka yüzüne konumlandırılmış bir thermocoupledan oluşmaktadır (Şekil 3.3). Yüksek saflıkta, ince ve homojen numuneler, 100mCi radyoaktif halka kaynak ve 59.54 foton enerjisi kullanılarak uyarılmıştır. Çok kanallı bir analizör ile bir Si(Li) detektör (FWHM=160 eV at 5.96 keV, aktif bölge 20 mm², hassasiyet derinliği 5 mm and Be pencere kalınlığı 0.008 mm) ölçümlerde X-ışınlarını detekte etmek için kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol cihazı yardımı ile 40°C sıcaklıktan başlanarak 50°C'lik adımlarla sıcaklık 400°C'ye kadar artırıldı. Elementlere ait K X-ışını spektrumları numunelerin özelliklerine göre 2 ila 10 saat süreyle belirtilen sıcaklık aralığında in-situ olarak, iki kez tekrarlamak suretiyle elde edildi. Bütün X-ışını spektrumları net pikleri tespit etmek için çoklu-Gaussian küçük kareler fit metodu kullanılarak Origin 9.0 programı aracılığı ile analiz edildi. İlgili XRF parametreleri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları datalara uygulanan gerekli düzeltmelerden sonra Gaussian fonksiyonuna fit edilen pik alanlarından faydalanılarak tespit edildi.



Şekil 3.3. Deney geometrisi

3.4. K X-Işını Tesir Kesitleri ve Şiddet Oranlarının Hesaplanması

K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışınları için şiddet, K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak;

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K(E)\omega_K F_{K_i} \quad i = \alpha, \beta \quad (3.1)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada $\sigma_K(E)$; elementin K tabakası için E uyarma enerjisinde X-ışını şiddeti (Scofield, 1973) ve ω_K ; K tabakası floresans verimidir (Hubbell, 1994). F_{K_i} ; K_i X-ışınları için kısmi emisyon hızı olup $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışınları için;

$$F_{K\alpha}=[1+(I_{K\beta}/I_{K\alpha})]^{-1} \quad F_{K\beta}=[1+(I_{K\alpha}/I_{K\beta})]^{-1} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilirler. $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri Scofield (1973)'in tablosundan alınmıştır. XRF tekniğinde herhangi bir karakteristik K_i X-ışını çizgi şiddeti deneysel olarak;

$$\sigma_{K_i}=N_{K_i}[I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta t]^{-1} \quad (3.3)$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada N_{K_i} ilgilenilen pikin altındaki net sayım, I_0 uyarıcı radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü, ε_{K_i} K_i X-ışını grubu için dedektör verimi, t numunenin kütle kalınlığı (g/cm^2) ve β uyarıcı fotonlar ve yayımlanan K X-ışını fotonları için öz soğurma düzeltme faktörüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\beta_{K_i}=\frac{1-\exp[-(\mu_i/\cos\theta_1+\mu_e/\cos\theta_2)t]}{(\mu_i/\cos\theta_1+\mu_e/\cos\theta_2)t} \quad (3.4)$$

Burada μ_i ve μ_e sırasıyla uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2/g). θ_1 ve θ_2 sırası ile uyarıcı fotonların ve yayınlanan X-ışınlarının çalışılan geometride numune yüzeyinin normali ile yaptıkları açılarıdır ve bu çalışmada $\theta_1=45^\circ$ ve $\theta_2=0^\circ$ dir. μ_i ve μ_e değerleri WinXCOM (Gerward *et al.* 2001) programı kullanılarak hesaplanabilir. (3.3) ifadesinde yer alan I_0 , G ve ε 'nin ayrı-ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcıdır. Fakat bunların çarpımı olan $I_0 G \varepsilon$, ilgili enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının

şiddetleri ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçüler asıl ölçülerin alındığı deney geometrisi ve ortam şartları muhafaza edilerek alınmalıdır. (3.3) ifadesinden hareketle;

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = N_{K_\alpha} [I_{K_\alpha} \beta t]^{-1} \quad (3.5)$$

yazılabilir. $I_{K_\beta} / I_{K_\alpha}$ 'ın değerleri (3.5) ifadesinde farklı uyarma enerjileri için kullanılırsa, herhangi bir enerji için $I_0 G \varepsilon$ değeri belirlenebilir. Bu değerler uyarma enerjisi E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, bu grafikten asıl ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0 G \varepsilon$ değeri bulunabilir. Esasen $I_0 G \varepsilon$ enerjinin fonksiyonu olarak

$$E_{K_\alpha} \log(I_0 G \varepsilon) = A_0 + A_1 \cdot E_{K_\alpha} + A_2 \cdot E_{K_\alpha}^2 + A_3 \cdot E_{K_\alpha}^3 \quad (3.6)$$

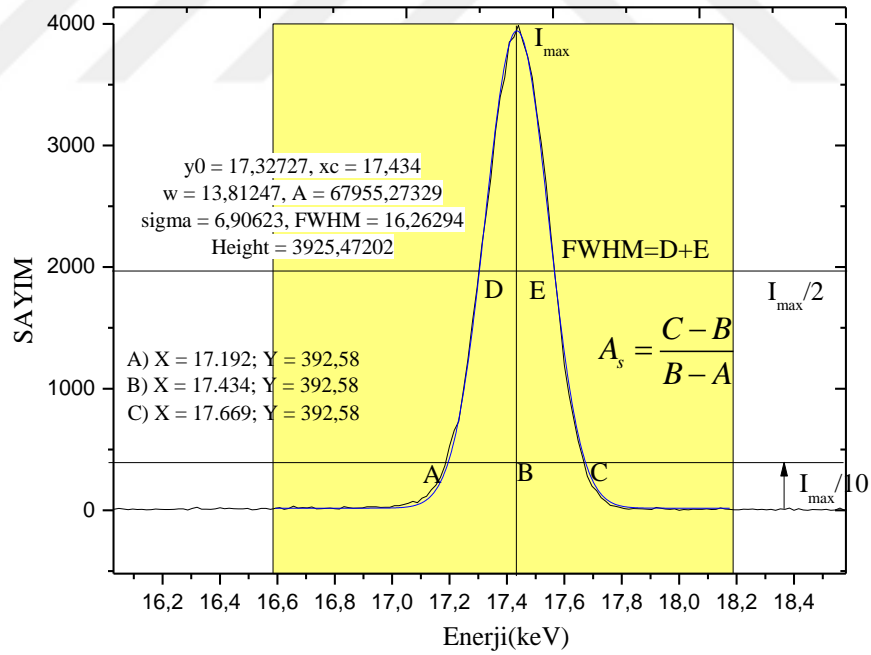
bağıntısına fit edilebilir. İstenilen enerjideki $I_0 G \varepsilon$ değeri buradan kolaylıkla elde edilebilir. Burada E_{K_α} K α X-ışını enerjisi A_0, A_1, A_2 ve A_3 en küçük kareler metodundan bulunabilecek sabitlerdir. Bu şekilde bulunan fit edilmiş değerlerle deneysel değerler arasındaki fark %2'den küçüktür. Aslında bu farkın önemli bir kısmı K veya K α tepesinin tek enerjili tepe olmamasından, dolayısıyla enerji için hesaplanan ortalama değerlerin enerjiyi tam temsil etmemesinden kaynaklanmaktadır (Demir 2005). Buna göre $I_{K_\beta} / I_{K_\alpha}$ K X-ışını şiddet oranları için (3.3) ifadesinden hareketle;

$$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = \frac{N_{K_\beta}}{N_{K_\alpha}} \frac{\beta_{K_\alpha}}{\beta_{K_\beta}} \frac{\varepsilon_{K_\alpha}}{\varepsilon_{K_\beta}} \quad (3.7)$$

eşitliği yazılabilir. Burada $N_{K_\beta}, N_{K_\alpha}$ ilgili piklerinin altındaki net sayım, $\beta_{K_\alpha}, \beta_{K_\beta}$ numunenin ilgilenilen çizgileri için öz soğurma düzeltme katsayıları ve $\varepsilon_{K_\alpha}, \varepsilon_{K_\beta}$ ilgili K X-ışınları için dedektör verimleridir.

3.5. Asimetri İndeksinin bulunması

Element radyoaktif kaynak ile birlikte başka bir uyarma mekanizması ile uyarılırsa ya da uyarılmasına katkıda bulunulursa elektronik yük dağılımı değişebilir. Bu nedenle de foton enerjileri, spektral çizgi genişlikleri, geçiş hızları, seviye ömürleri gibi bazı atomik parametrelerde değişimler meydana gelir. Bu değişimlerin neticesinde X-ışını tepelerinde enerji kaymaları, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve asimetri indeksi değerlerinde değişimler oluşur. Asimetri indeksi spektrumda gözlenen pikin merkezinden yani şiddetin en fazla olduğu noktadan çizilen bir doğrunun, pik yüksekliğinin 1/10'u olan noktada sağ ve sol tarafında kalan genişliklerin oranlanması ile bulunur. Şekil 3.4'te bir $K\alpha$ pikinin FWHM, pik tepesi enerjisi ve asimetri indeksi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Asimetri indeksi, pik enerjisi ve FWHM parametrelerinin gösterimi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk seri geçiş metallere Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ile ikinci seri geçiş metallere Y, Zr, Nb ve Mo elementleri 40-400°C sıcaklık aralığında 50°C'lik adımlarla sıcaklık değiştirilmek sureti ile 100mCi Am-241 radyoaktif halka kaynak ve 59,54 keV'lik foton enerjisi kullanılarak uyarıldı ve yayınlanan X-ışınları bir Si(Li) katihal sayacı yardımı ile detekte edildi. Bütün X-ışını spektrumlarının net pik alanları belirlenerek herbir element için XRF parametrelerinin ve K X-ışını şiddet oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi yorumlandı.

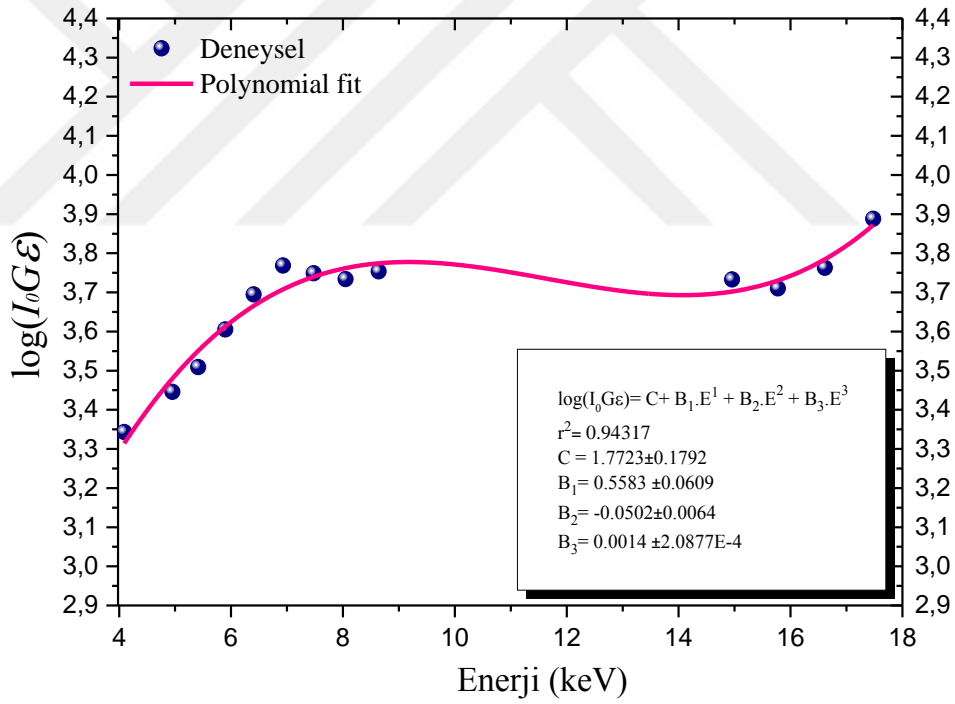
Saf 3d ve 4d geçiş metallere $K\alpha$ ve $K\beta$ üretim tesir kesitleri ($\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$), pik tepelerindeki enerji kaymaları, asimetri faktörleri, enerji kaymaları ve şiddet oranları belirtilen sıcaklık aralığında tablolar halinde sunulmuştur. Herbir element için K X-ışını spektrumları farklı sıcaklıklarda kıyaslamalı olarak grafiklerle sunulmuştur. $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesitlerinin, K X-ışını şiddet oranlarının ve FWHM değerlerinin sıcaklıkla değişimleri grafikler halinde sunulmuştur. Ayrıca üzerinde çalışılan geçiş metallere Ti, V, Cr, Fe, Co ve Ni elementlerinin deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranları sıcaklığa bağlı olarak bu metallere farklı elektron konfigürasyonları için MCDF hesaplamaları sonucu elde edilmiş değerler ile karşılaştırılmıştır.

Geçiş metallere için 3d elektronlarının sayısı (n_{3d}), 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı ($n_{4s,4p}$), farklı sıcaklıklarda elde edilen ölçümlerde 3d elektron sayısındaki değişimler (Dn_{3d}); $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenmiş ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

Çalışmanın birinci kısmında elde edilen bulgular; seçilen dört ikinci seri geçiş metallere için spektrumlar Şekil 4.2-5 ve değerlendirilen sonuçlar tablolar halinde Çizelge 4.1-4'de, grafik formda ise Şekil 4.6-9'de gösterilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında 3d geçiş elementleri için Zn, Cu, Ni, Co elementlerinin spektrumları Şekil 4.10-14'de

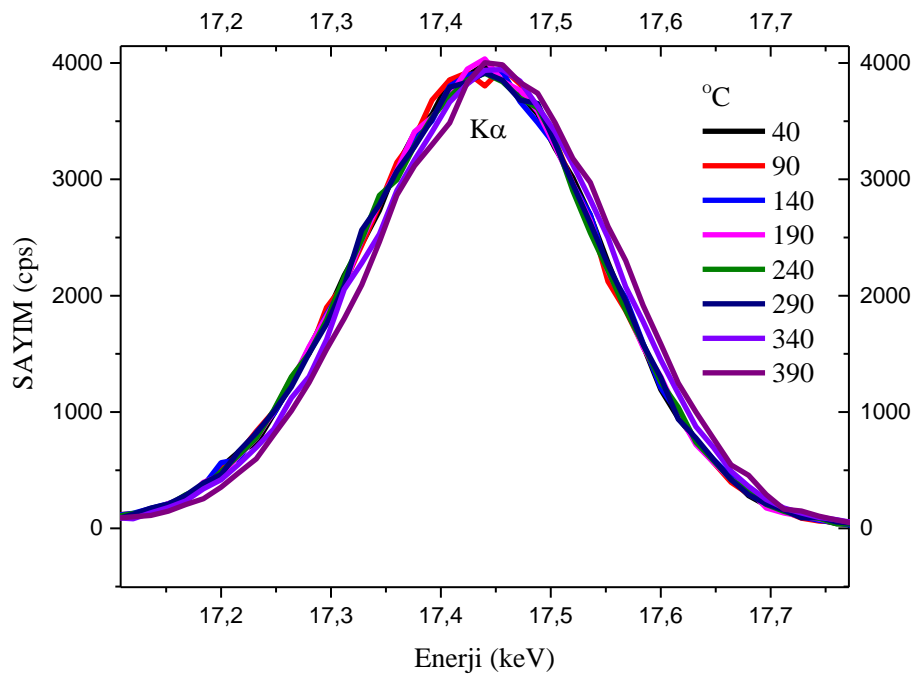
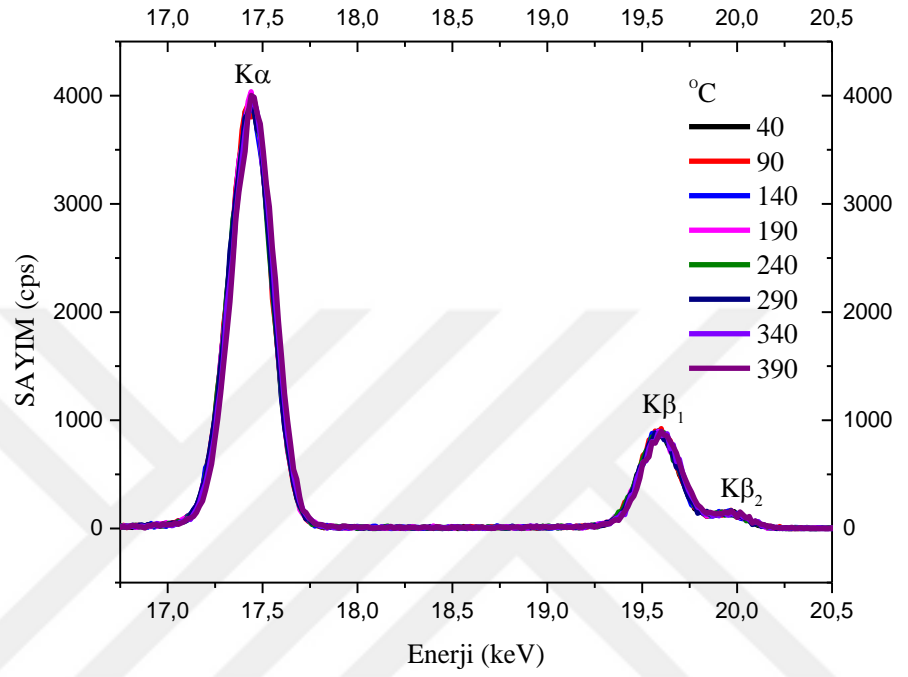
örnek olarak verilmiştir. Çalışılan tüm 3d elementleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5-14’de verilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar grafik formda Şekil 4.10-21’de verilmiştir.

Şiddet oranlarını belirlemek için Scofield (1973, 1974) ile Hubbell (1994)’in tablolarından ve (3.7) denkleminde yararlanılmıştır. K X-ışını şiddet oranlarını hesaplamak için gerekli olan verim faktörünü ($I_0G\varepsilon$) elde etmek için ana ölçülerin alındığı deney geometrisinde aynı deney koşulları muhafaza edilerek ilgili enerji bölgesine düşen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb ve Mo K X-ışınları ölçülmüş ve elde edilen K X-ışını şiddetlerinden faydalanılmıştır. Bu şekilde elde edilen $I_0G\varepsilon$ değerlerinin $K\alpha$ enerjisine karşılık gelen değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir.

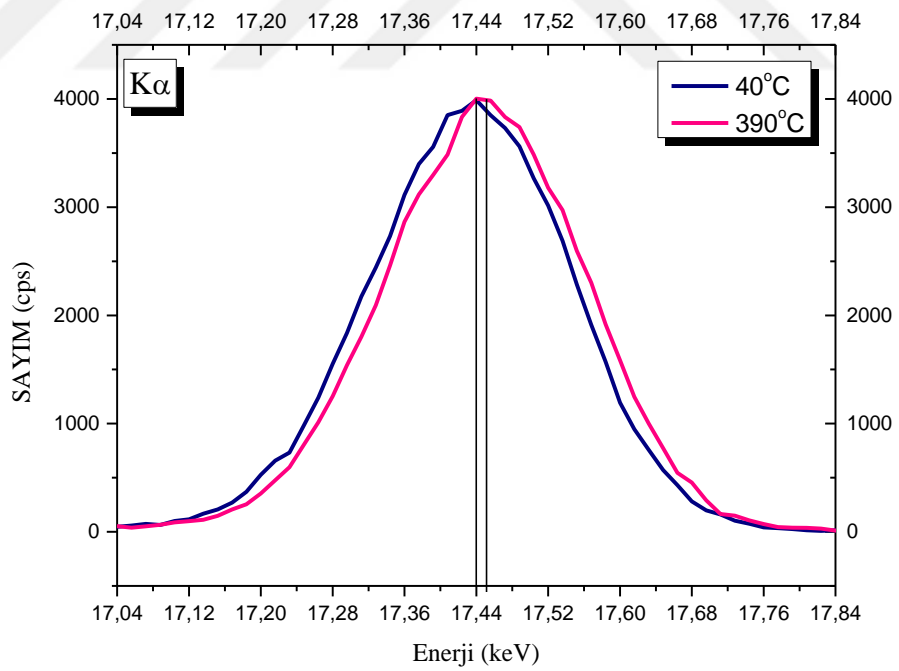
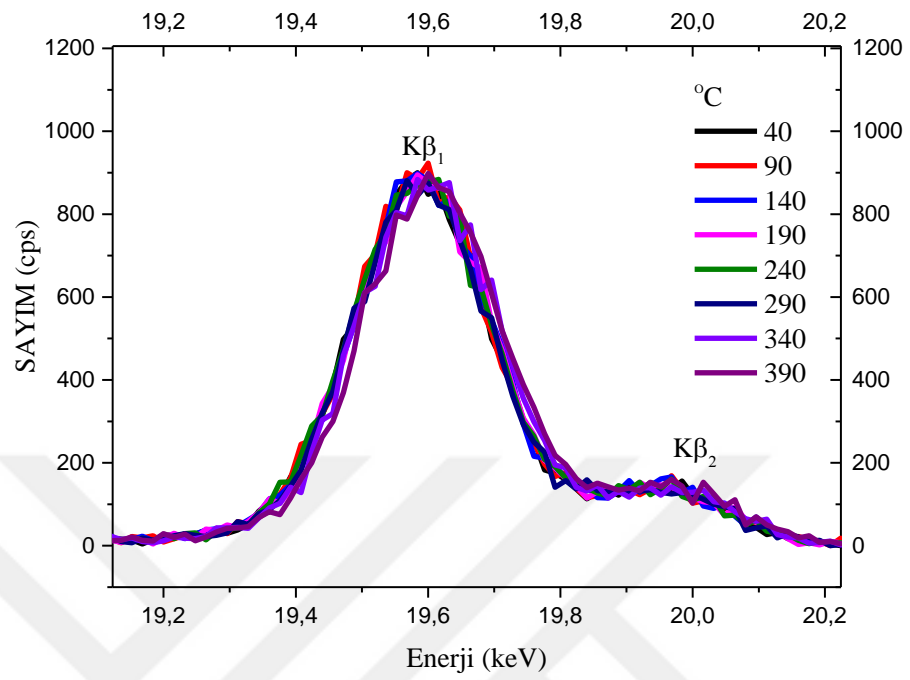


Şekil 4.1. ^{241}Am radyoaktif kaynak için Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi

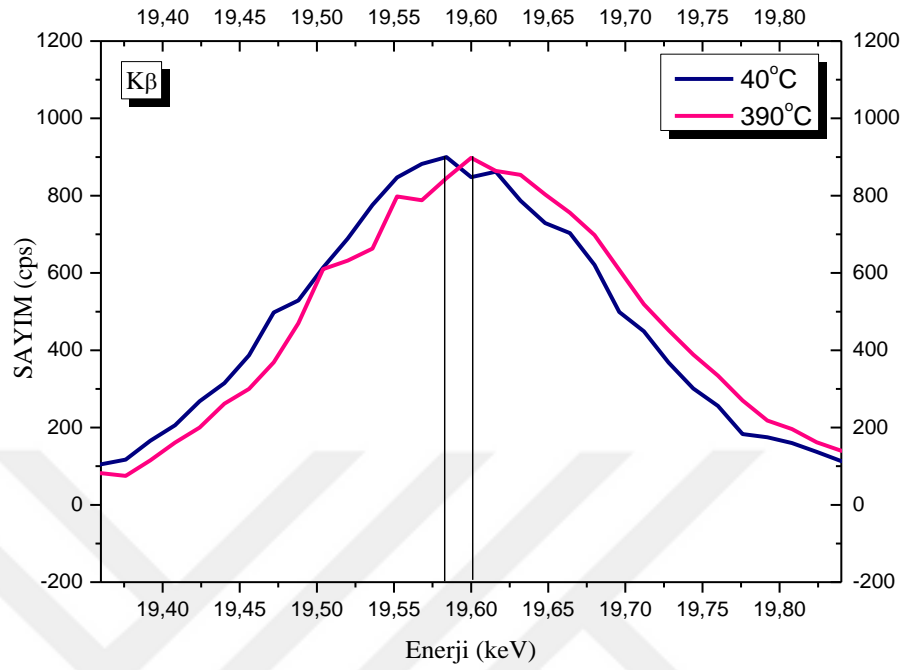
4.1. 4d elementlerinden Y, Zr, Nb ve Mo Elementleri için Elde Edilen Bulgular ve Tartışma



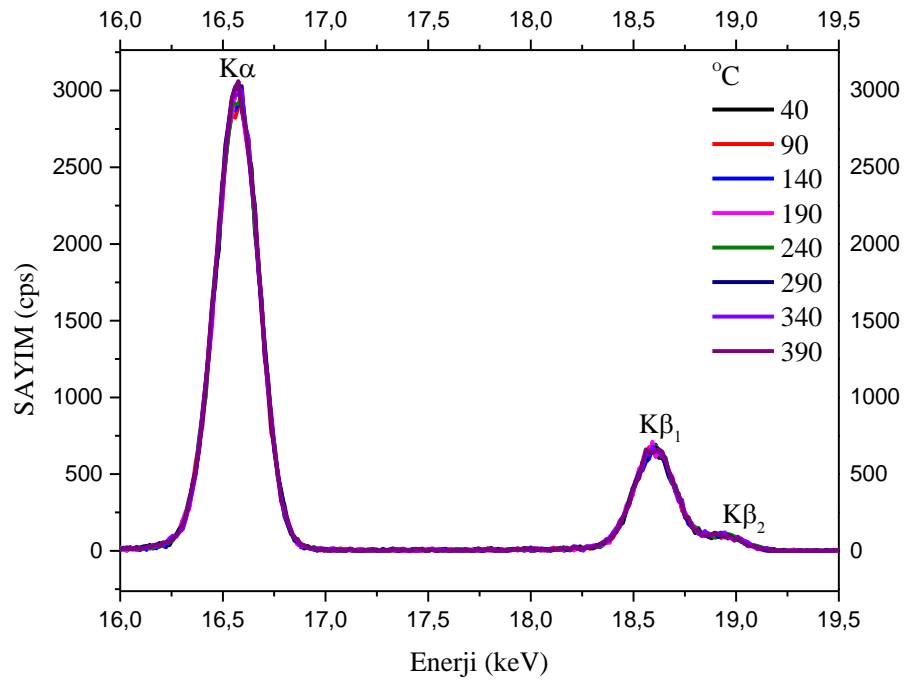
Şekil 4.2. (devam)



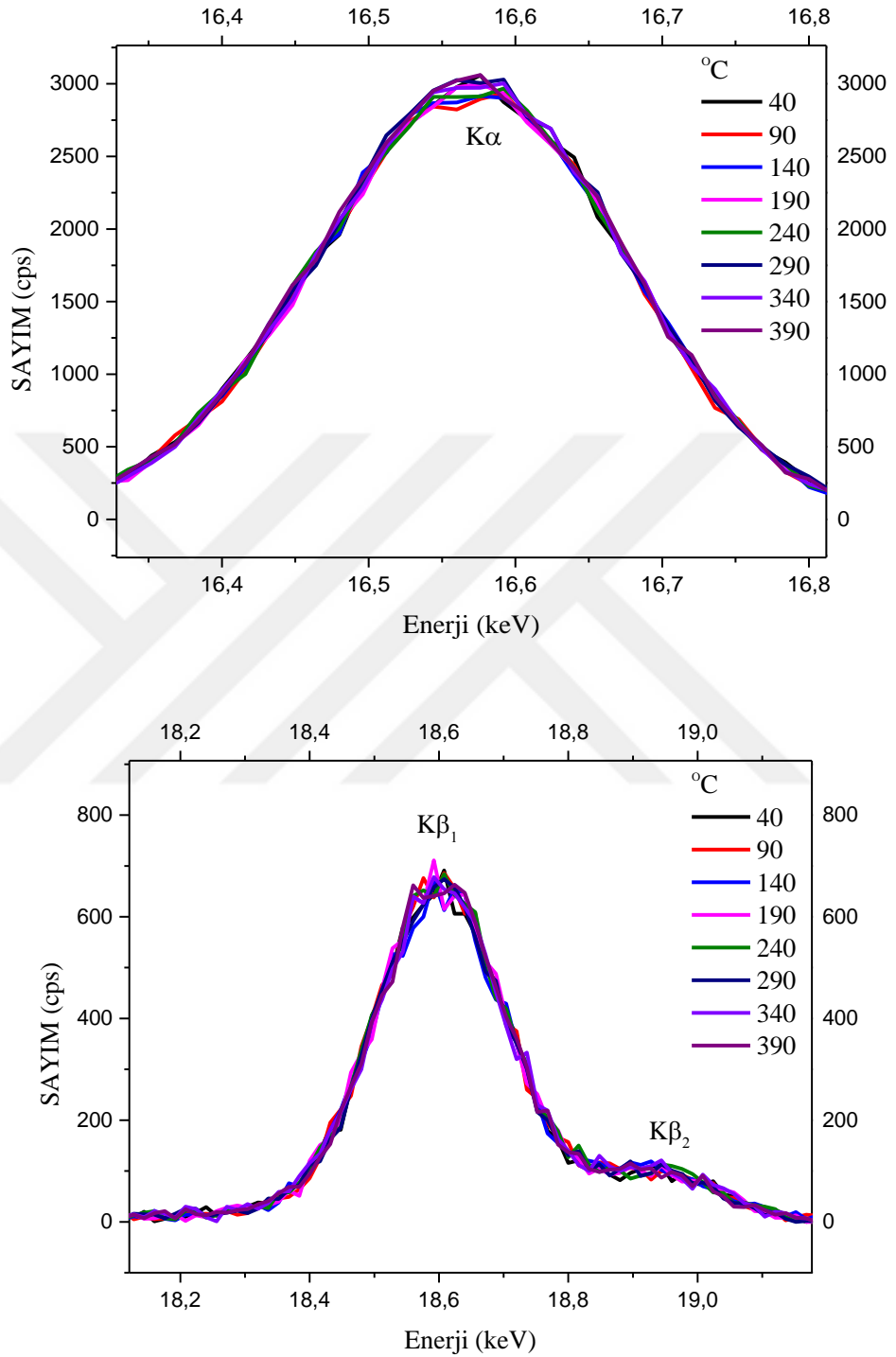
Şekil 4.2. (devam)



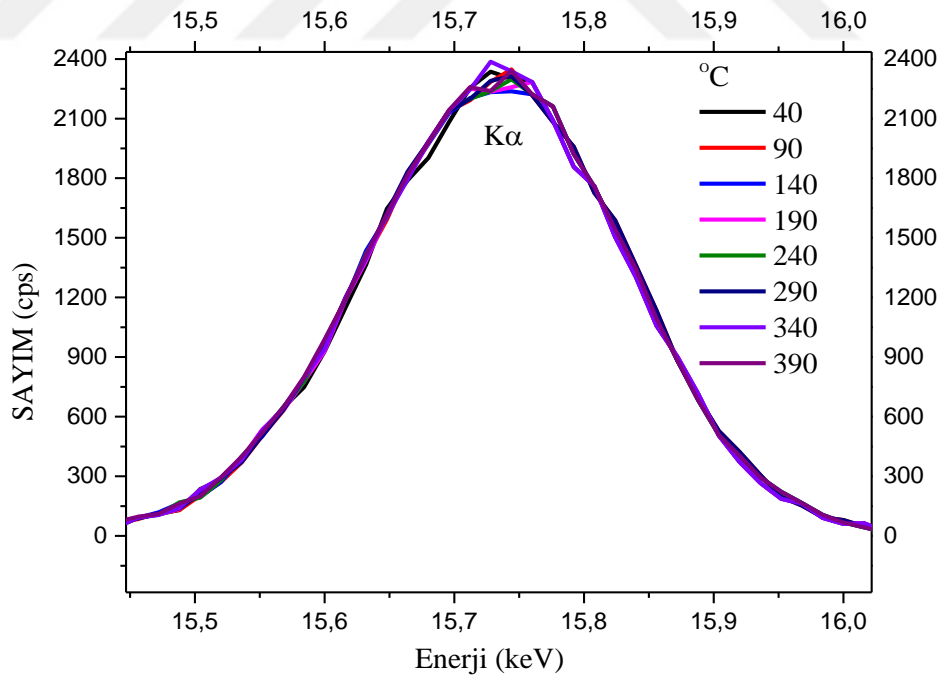
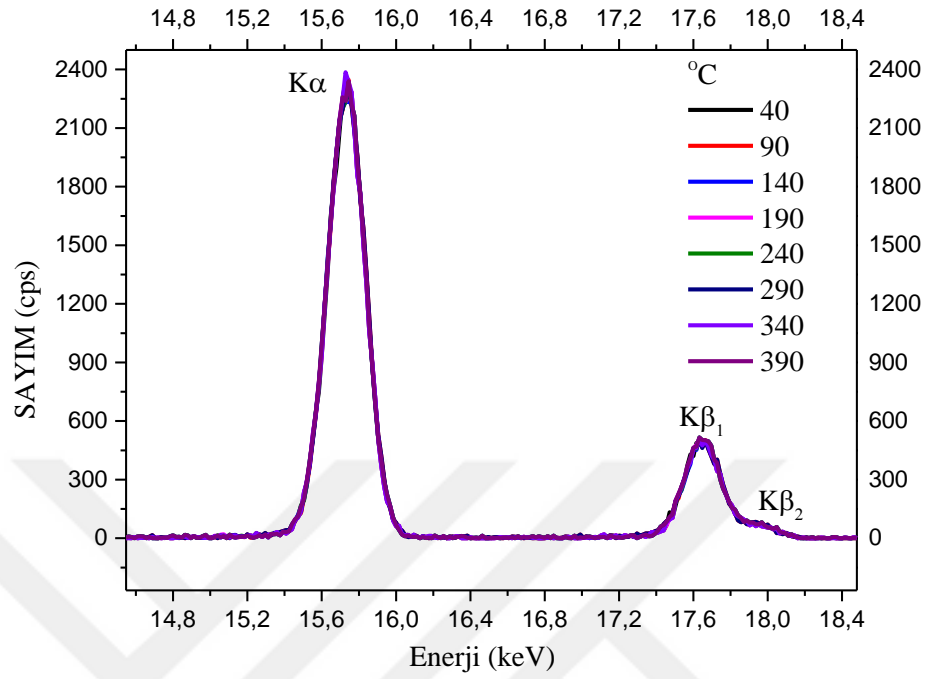
Şekil 4.2. Mo elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları



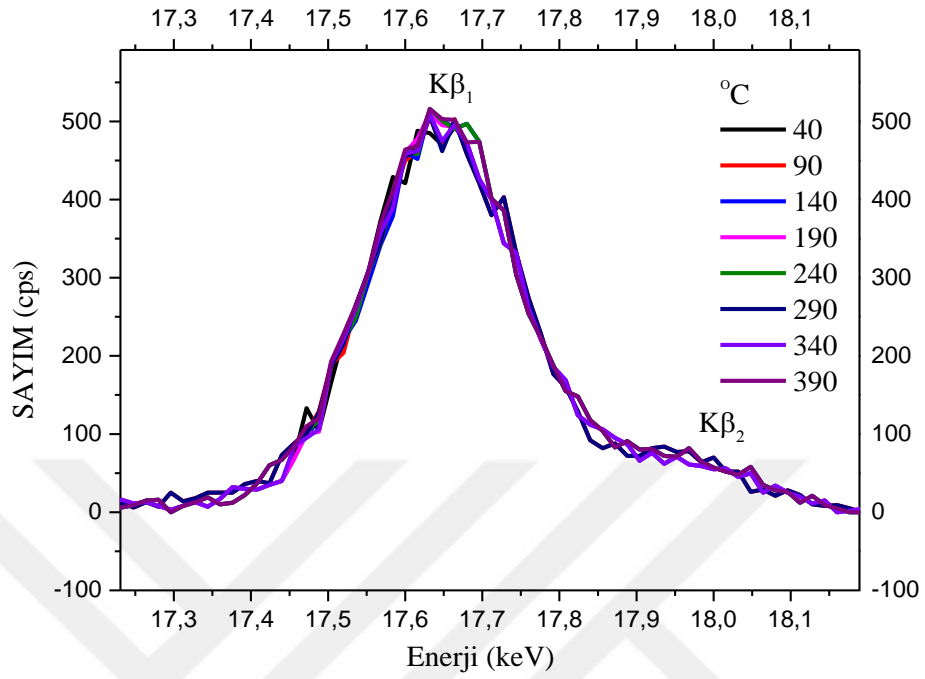
Şekil 4.3. (devam)



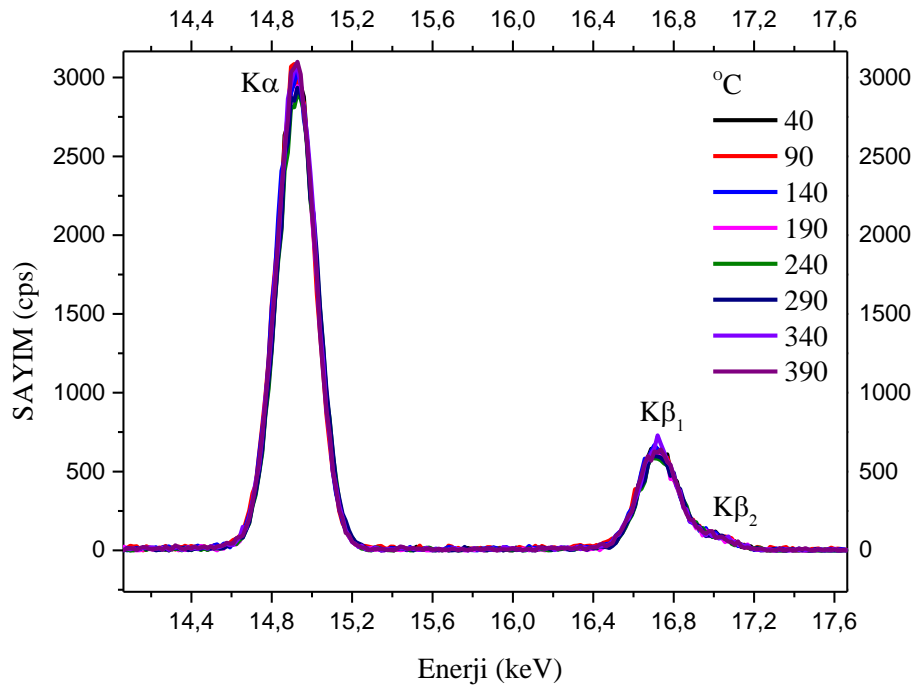
Şekil 4.3. Nb elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları.



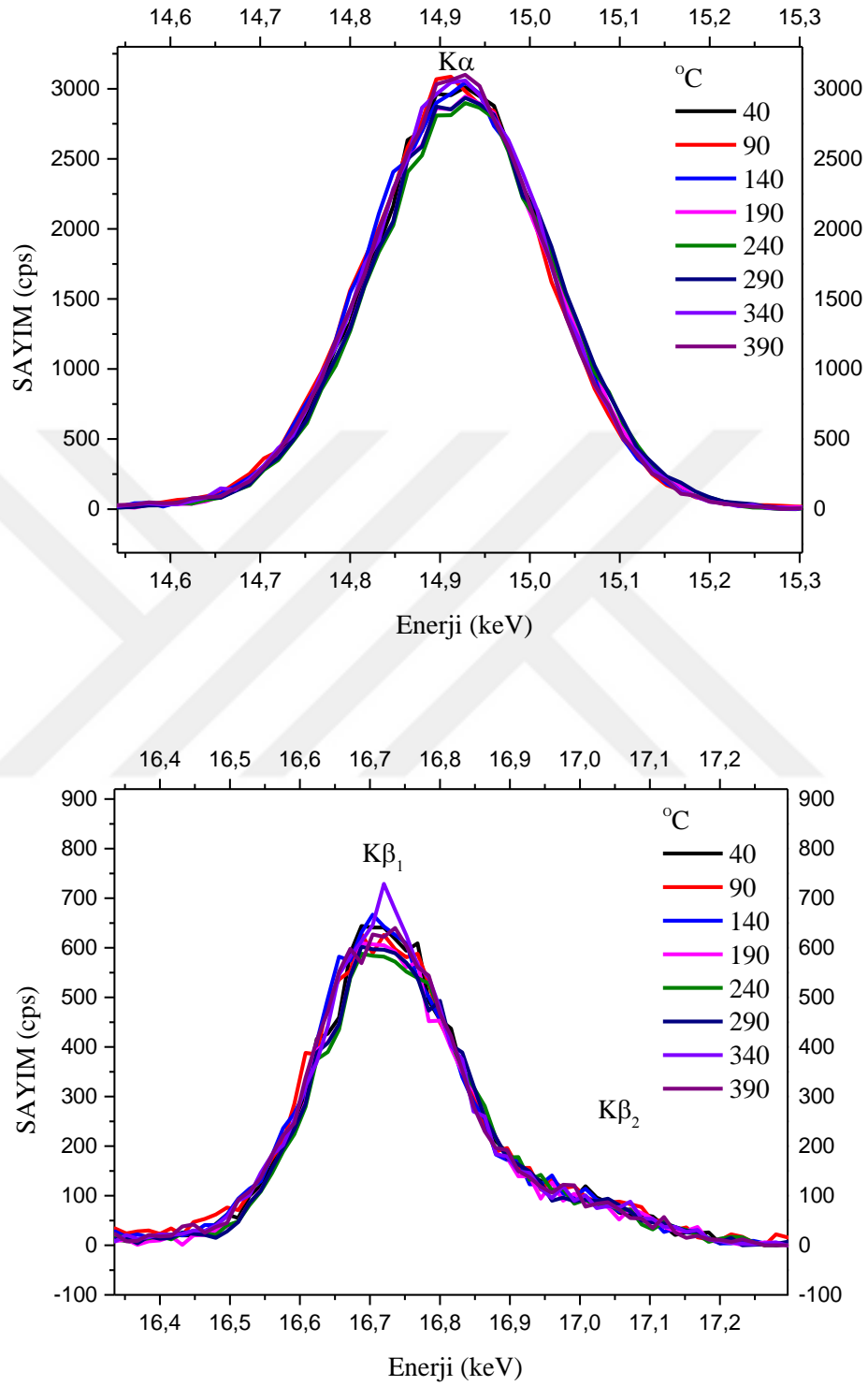
Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. Zr elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları



Şekil 4.5. (devam)



Şekil 4.5. Y elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları

Çizelge 4.1. Mo elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm²/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri

Sıcaklık °C	Mo								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,4188	2,2518	0,1860	0,9576	0,9655	-	-	0,2607	0,2430
90	0,4250	2,2594	0,1881	0,9725	0,9826	-0,6555	-0,1876	0,2598	0,2448
140	0,4322	2,2721	0,1902	1,0171	1,0153	0,2267	1,5243	0,2621	0,2449
190	0,4349	2,2752	0,1912	1,0334	1,0458	0,0233	3,7280	0,2608	0,2519
240	0,4354	2,2716	0,1917	0,9389	1,0395	-0,0886	0,4363	0,2625	0,2573
290	0,4402	2,2665	0,1942	1,0106	1,0692	0,7273	0,9760	0,2622	0,2528
340	0,4427	2,2556	0,1963	1,0125	1,044	9,4473	12,0281	0,2617	0,2576
390	0,4416	2,2559	0,1958	1,0140	1,216	15,7673	17,6843	0,2607	0,2561

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir

Çizelge 4.2. Nb elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm²/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri

Sıcaklık °C	Nb								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,3436	1,9548	0,1758	0.9662	1.0564	-	-	0,2500	0,2469
90	0,3461	1,9691	0,1758	0.9683	0.9754	0.4640	0.2400	0,2500	0,2465
140	0,3516	1,9961	0,1761	0.9526	1.0300	-0.1760	0.7201	0,2514	0,2521
190	0,3592	2,0145	0,1783	1.0018	1.0109	0.8800	0.0480	0,2499	0,2486
240	0,3602	2,0145	0,1788	1.0006	1.0559	0.2880	0.9761	0,2516	0,2500
290	0,3669	2,0232	0,1813	1.0082	1.0125	0.4000	0.6240	0,2475	0,2497
340	0,3660	2,0199	0,1812	1.0265	1.0379	0.6080	1.2801	0,2486	0,2499
390	0,3684	2,0292	0,1815	1.0298	1.0144	0.4320	1.6014	0,2496	0,2504

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

Çizelge 4.3. Zr elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm²/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri

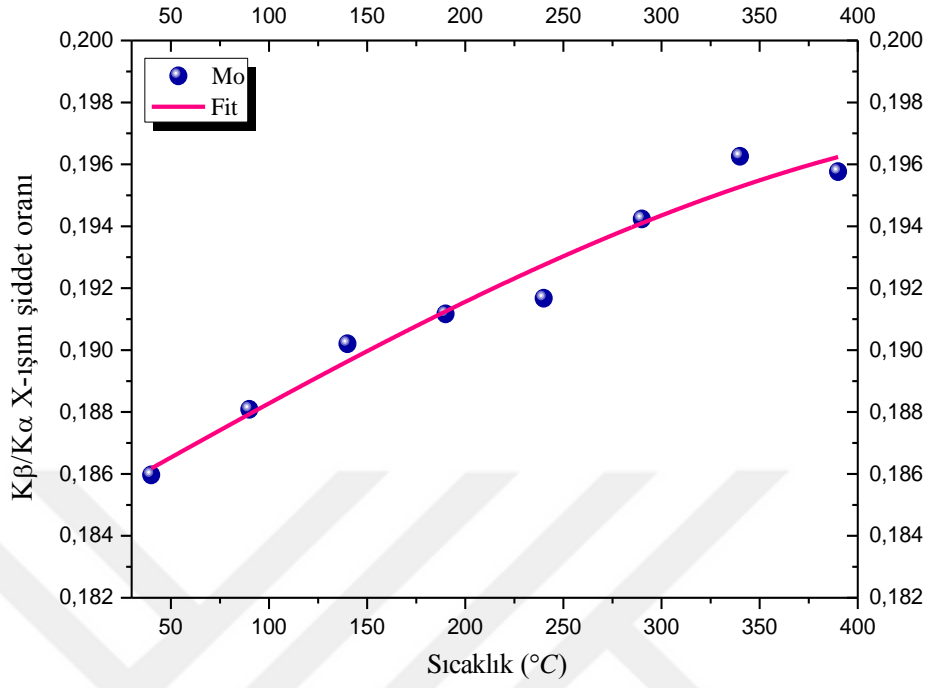
Sıcaklık °C	Zr								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,3172	1,8729	0,1693	1.0099	0.9845	-	-	0,2365	0,2466
90	0,3177	1,8747	0,1695	0.9683	0.9828	0.5752	0.2267	0,2394	0,2475
140	0,3187	1,8772	0,1698	1.0384	0.9728	0.0545	2.4027	0,2401	0,2489
190	0,3225	1,8781	0,1717	0.9864	1.0031	1.4654	1.0004	0,2407	0,2505
240	0,3265	1,8787	0,1738	0.9964	0.9965	1.4651	0.1467	0,2401	0,2492
290	0,3271	1,8774	0,1743	1.0062	0.9983	1.5614	1.8377	0,2418	0,2501
340	0,3269	1,8784	0,1740	0.9744	0.9908	0.1505	4.4347	0,2428	0,2492
390	0,3271	1,8788	0,1741	1.0073	0.9971	0.4385	2.3492	0,2405	0,2499

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

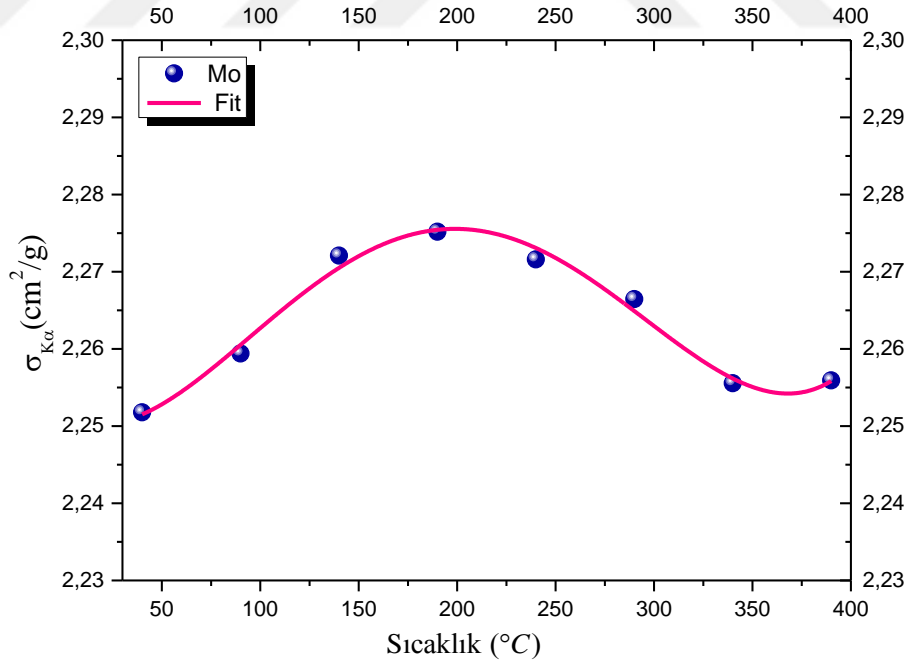
Çizelge 4.4. Y elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri

Sıcaklık °C	Y								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,2919	1,7313	0,1686	0,9743	0,9974	-	-	0,2297	0,2426
90	0,2927	1,7311	0,1691	0,9966	0,9811	-5.2948	-4.0284	0,2308	0,2493
140	0,2924	1,7276	0,1693	1,0095	1,0151	-3.4910	-6.2220	0,2349	0,2427
190	0,2902	1,7014	0,1705	0,9987	0,9962	11.0811	14.2275	0,2317	0,2447
240	0,2913	1,7062	0,1707	1,0048	1,0018	12.7931	16.2275	0,2350	0,2516
290	0,2911	1,7069	0,1705	1,0076	0,9995	15.7371	15.7955	0,2360	0,2484
340	0,2958	1,7377	0,1702	0,9917	0,9737	1.4948	2.25424	0,2305	0,2482
390	0,2954	1,7311	0,1706	0,9912	0,9968	-2.5348	-3.3564	0,2285	0,2452

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

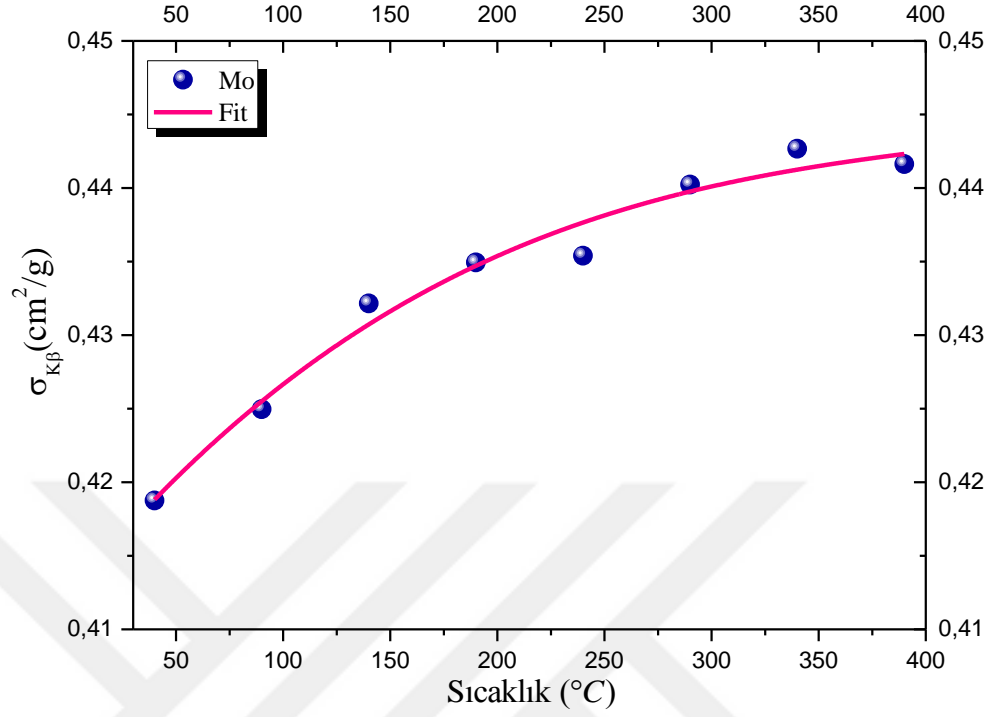


a)



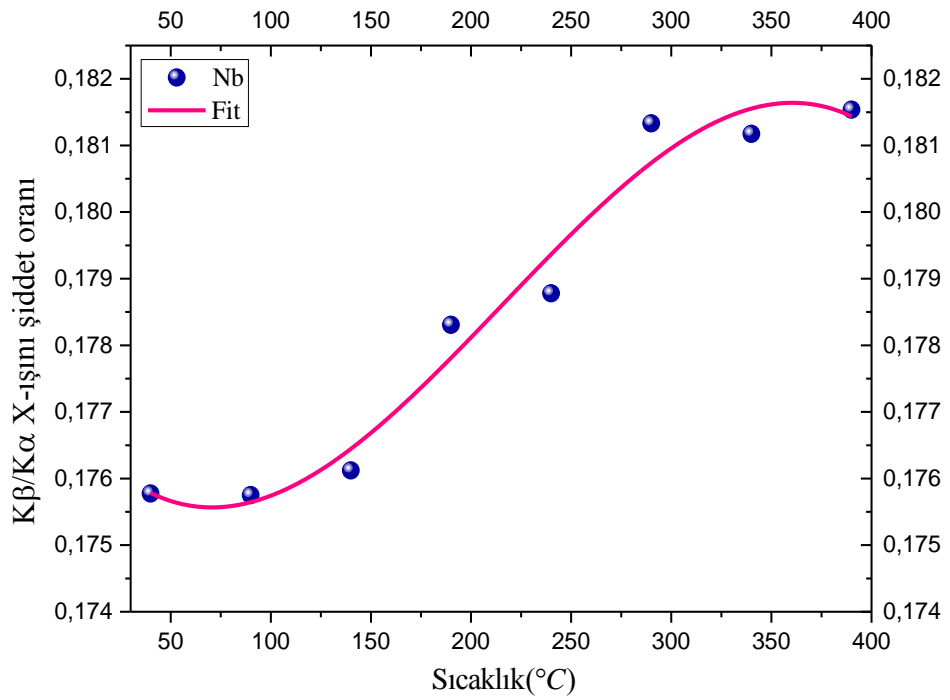
b)

Şekil 4.6. (devam)



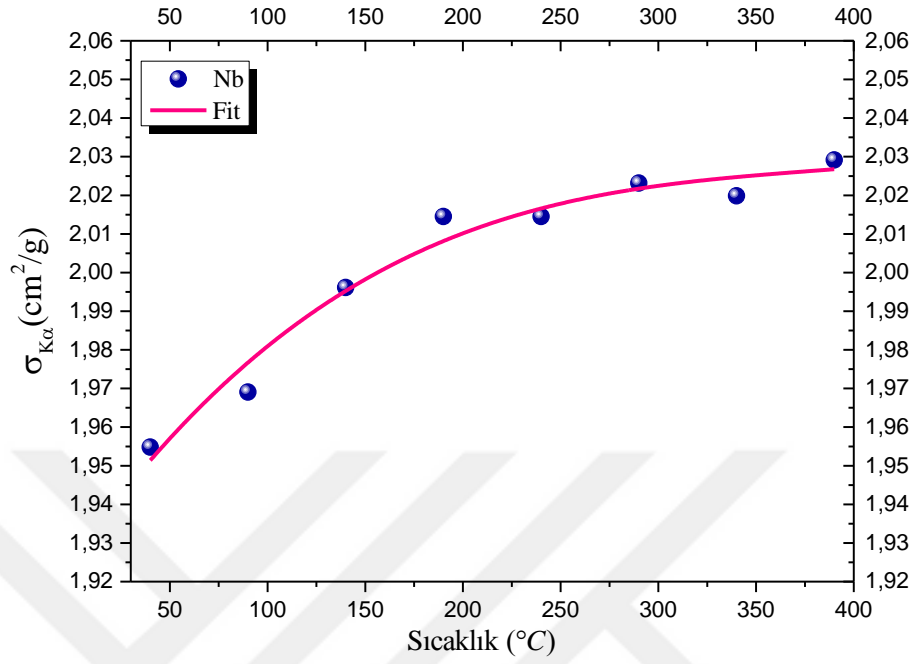
c)

Şekil 4.6. Mo için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.

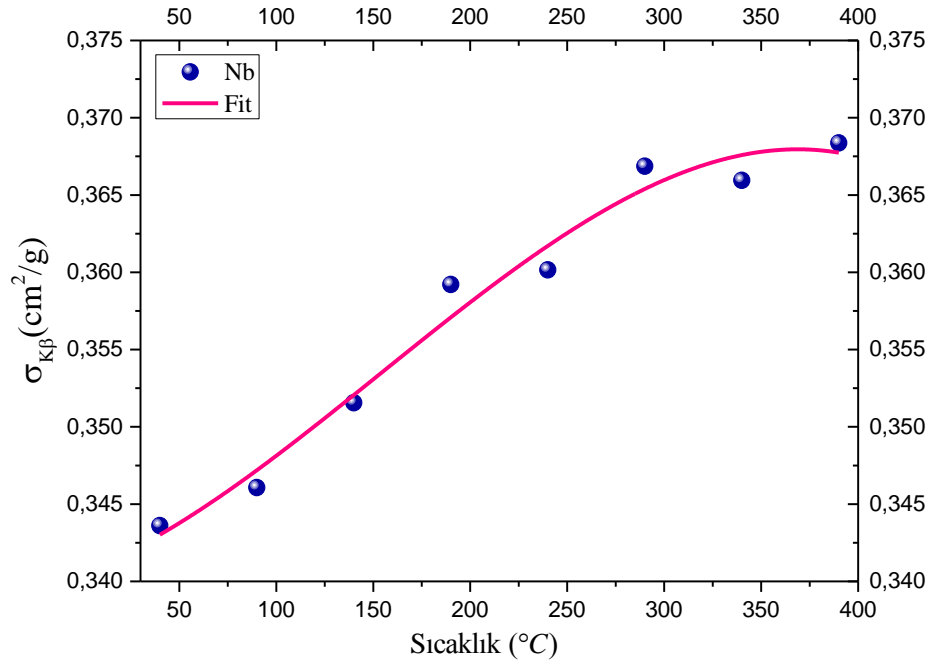


a)

Şekil 4.7. (devam)

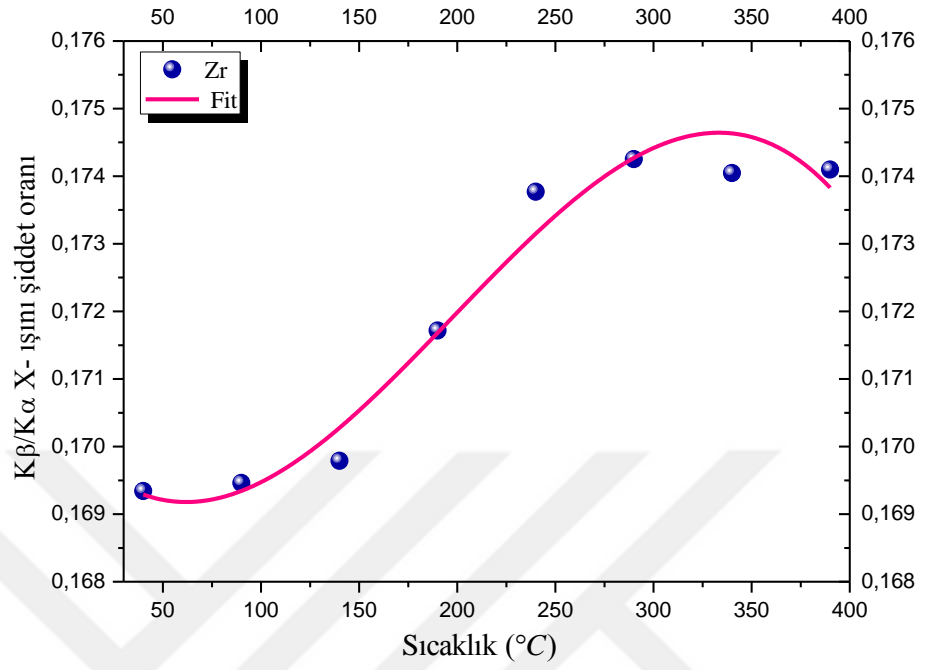


b)

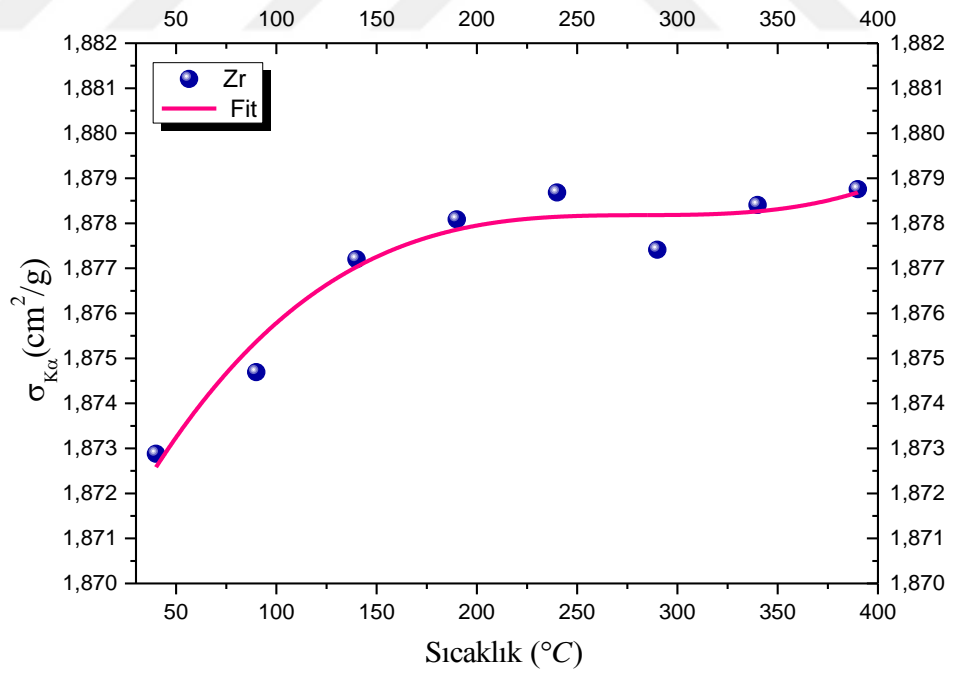


c)

Şekil 4.7. Nb için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.

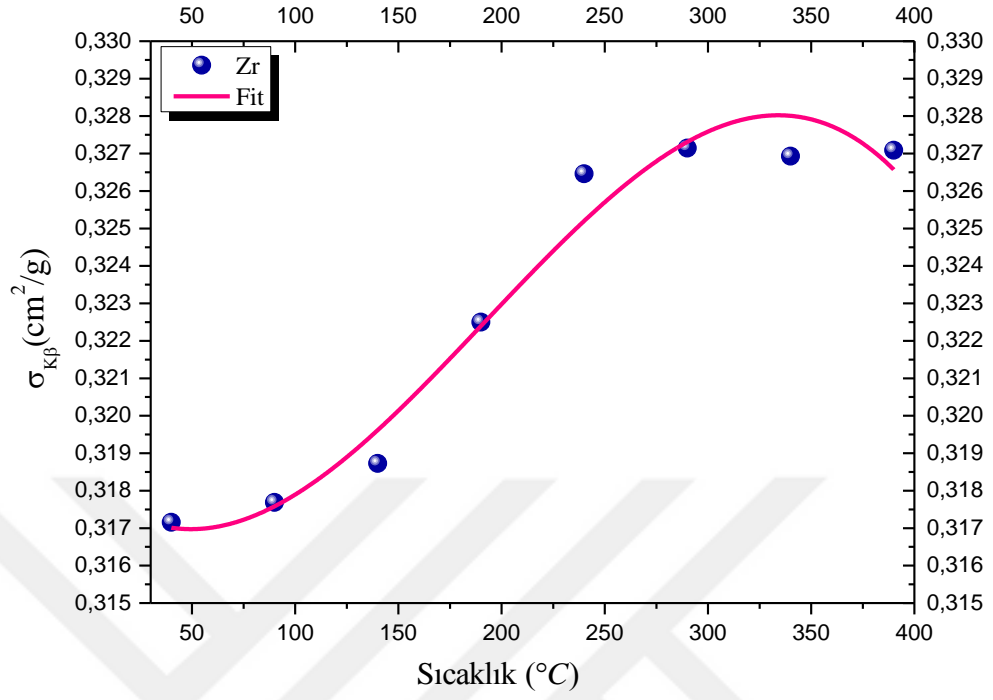


a)



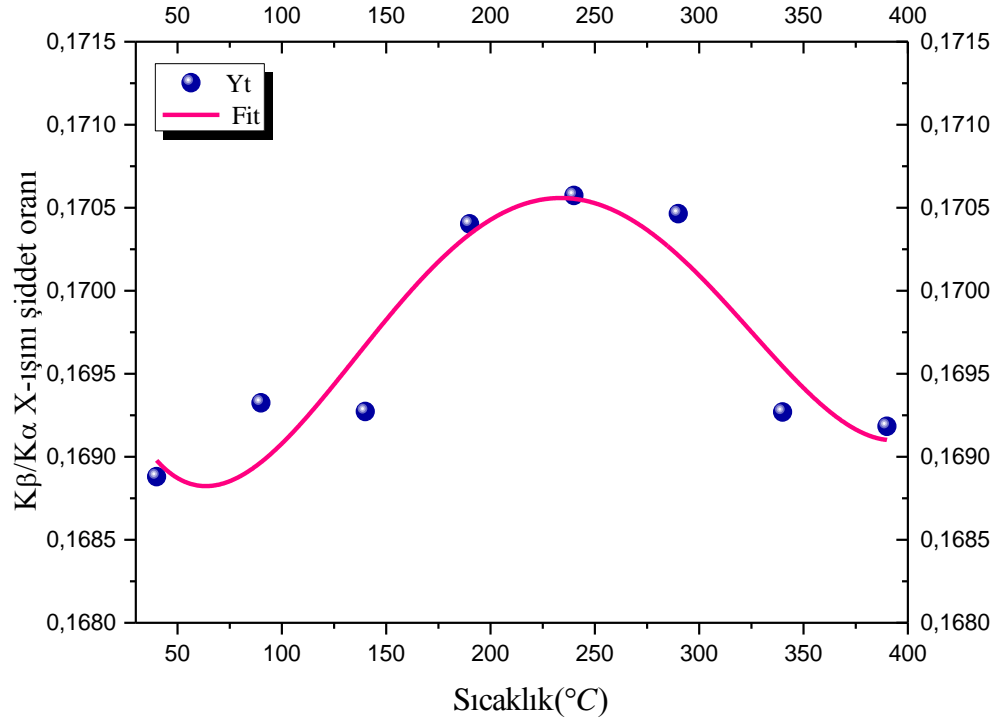
b)

Şekil 4.8. (devam)



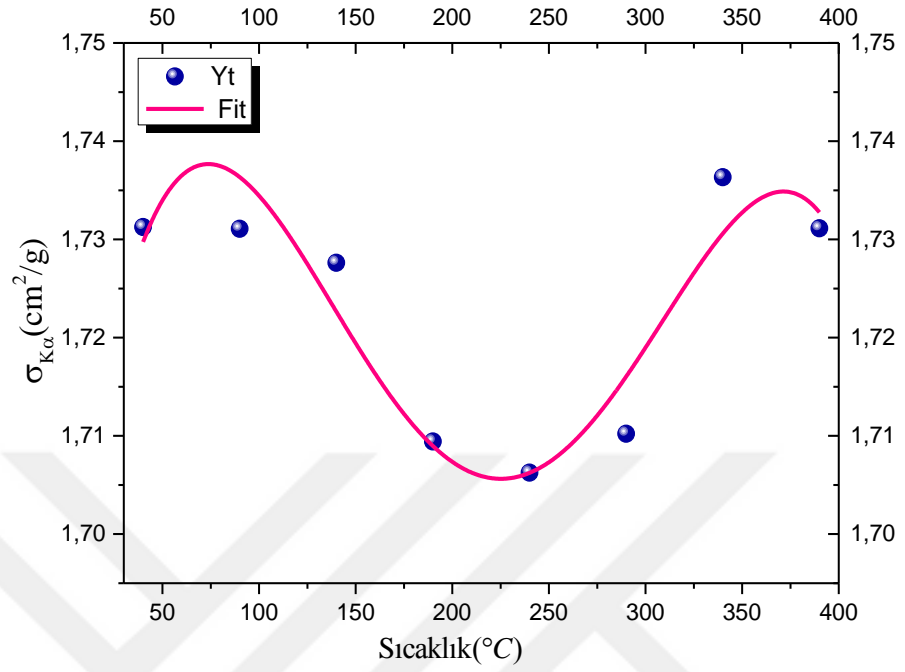
c)

Şekil 4.8. Zr için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.

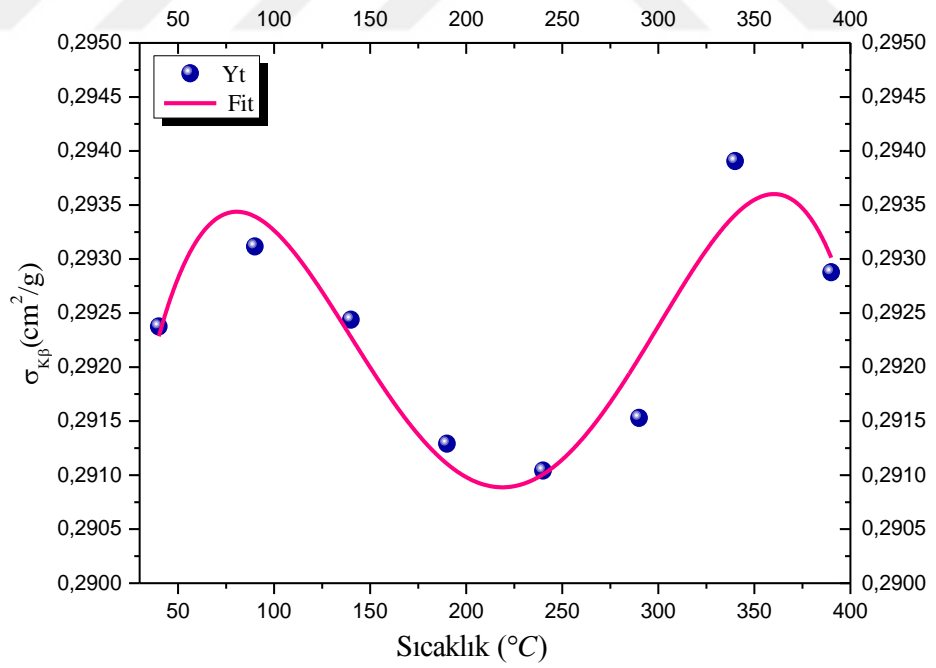


a)

Şekil 4.9. (devam)



b)



c)

Şekil 4.9. Y için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.

4d geçiş elementlerinden Mo, Nb, Zr ve Y için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.1-5'te verilmiştir. İlgili spektrumlar Mo, Nb, Zr ve Y elementleri için $K\beta$ ve $K\alpha$ X-ışını piklerinin şiddetinin enerjiye göre değişimleri Origin 9.0 programı kullanılarak seçilen sıcaklık aralığındaki tüm ölçüler için çizilmiştir. Mo, Nb, Zr ve Y saf metallerinin elde edilen spektrumlarının değerlendirilmesi ile elde edilen K X-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını üretim tesir kesitleri $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$, asimetri faktörleri (A_s) ve yarı maksimumdaki genişlik (FWHM) değerleri Çizelge 4.1-4'de verilmiştir. Ayrıca Mo, Nb, Zr ve Y için $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ ve $K\beta/K\alpha$ parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafik formunda Şekil 4.2-5'de gösterilmiştir.

Saf 4d metalleri için elde edilen spektrumlar incelendiğinde pik alanlarında sıcaklığa bağlı değişimler ve Mo ve Y elementlerinin spektrumlarında pik tepelerinde diğer elementlere nazaran daha belirgin kaymalar gözlemlendi. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.5'te görüldüğü gibi Mo elementinin $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde 190°C 'ye kadar küçük oranda bir artış ve bu noktadan sonra 390°C 'ye kadar bir azalma görülmüştür. $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla sürekli bir artış göstermiştir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları incelendiğinde ise $\sigma_{K\beta}$ değerlerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerlerine göre daha fazla artış göstermesi nedeniyle artan sıcaklıkla bir artış gözlenmiştir. Çizelge 4.1'de, verilen spektrumların asimetri indeksleri (A_s) incelendiğinde sıcaklıkla başlangıçta küçük değişimler, yüksek sıcaklıklarda ise daha önemli değişimler gözlenmiştir. Pik tepelerindeki kaymalar incelendiğinde (ΔE) ilk sıcaklıklarda düzenli bir artış ve azalma görülmezken yine yüksek sıcaklıklarda pik tepelerinde diğer sıcaklıklara nazaran önemli değişimler kaydedilmiştir. 340 ve 390°C 'de $9-18$ eV' a varan pik tepesi enerjisi değişimi görülmüştür. Piklerin FWHM değerleri $K\alpha$ için düzenli bir değişim göstermeyip yaklaşık olarak sabit denilebilir ve en büyük değişim $1,5$ eV'dir. Ancak artan sıcaklıkla $K\beta$ pikleri için FWHM değerlerinde artış görülmüştür. 340 ve 390°C 'de özellikle $K\beta$ için değişim $13,1-14,6$ eV civarına kadar çıkmaktadır. Bu artış $K\beta$ piklerinin artan sıcaklıkla daha da yayvanlaşmasından kaynaklanabilir.

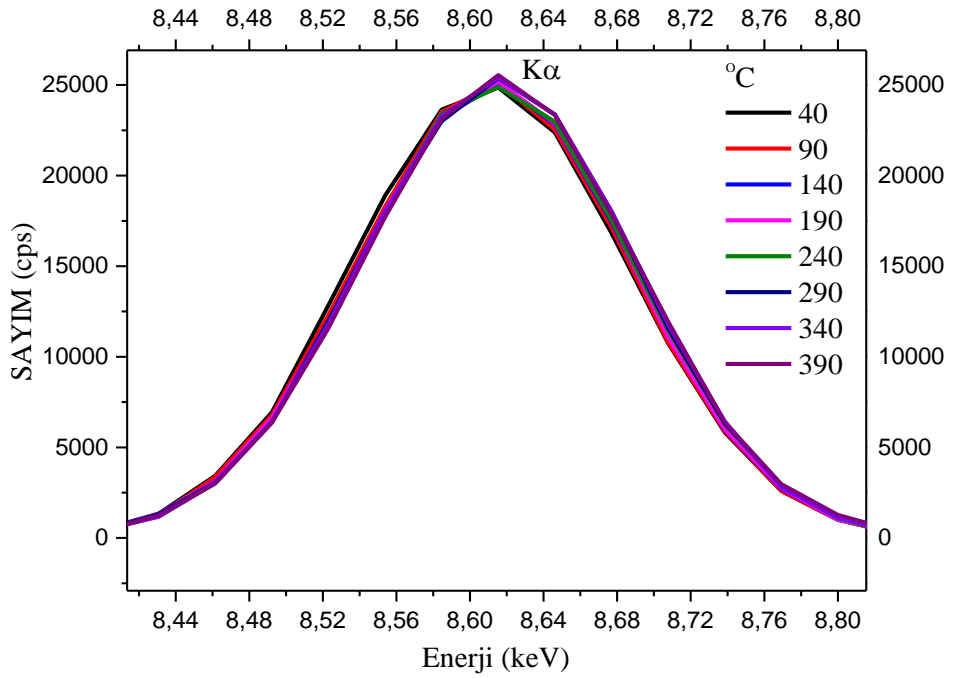
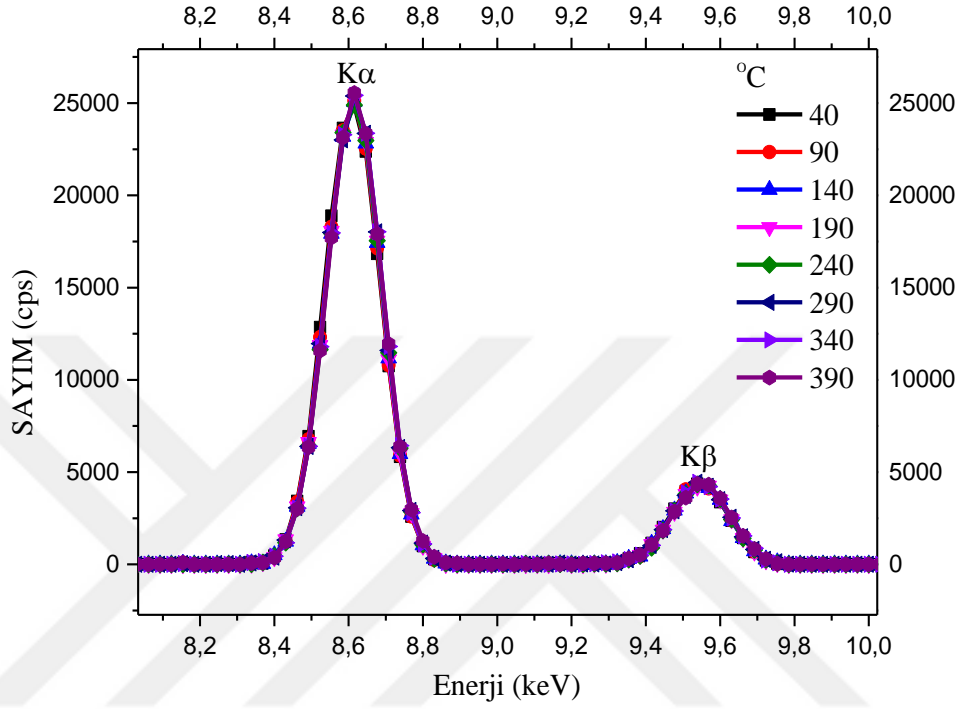
Nb elementi için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde 190°C'ye kadar bir artış ve daha sonra 390°C'ye kadar hemen hemen önemli bir değişim görülmemiş ve sabit kalmıştır. $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla bir artış göstermiş 290°C'de sabit kalmıştır. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları artan sıcaklıkla artmış $\sigma_{K\beta}$ değerlerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerlerine göre daha fazla artış gösterdiği görülmüştür. A_s değerlerinde her iki K X ışını spektrumu için de önemli değişimler görülmemiştir. Pik tepesi enerjilerinde yine Mo elementinde olduğu gibi daha yüksek sıcaklıklarda $K\beta$ pikleri için daha belirgin bir değişim (0,24-1,60 eV aralığında) gözlenmiştir. K X-ışını piklerinin FWHM değerleri için düzenli bir artış veya azalma görülmemiştir. Ancak $K\beta$ pikleri için daha çok artış eğilimindedir. Bu gauss eğrisinin artan sıcaklıkla daha yayvanlaşması ile açıklanabilir.

Zr elementi için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları artan sıcaklıkla artmış olup $\sigma_{K\beta}$ değerlerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerlerine göre daha fazla artış gösterdiği görülmüştür. $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde en fazla % 0,315 ve $\sigma_{K\beta}$ değerlerinde en fazla %3,12 artış hesaplanmıştır. A_s değerlerinde her iki K X ışını spektrumu için de önemli değişimler görülmemiştir. $K\alpha$ pik tepesi enerjilerinde 190-290°C sıcaklıkları arasında artış olmuştur ve yüksek sıcaklıklarda (290-390°C) $K\beta$ pik tepesi enerjilerinde 1,83-2,34 eV aralığında bir değişim (0,24-1,60 eV aralığında) gözlenmiştir. Zr elementinin K X-ışını spektrumlarında FWHM değerleri artan sıcaklıkla artmıştır.

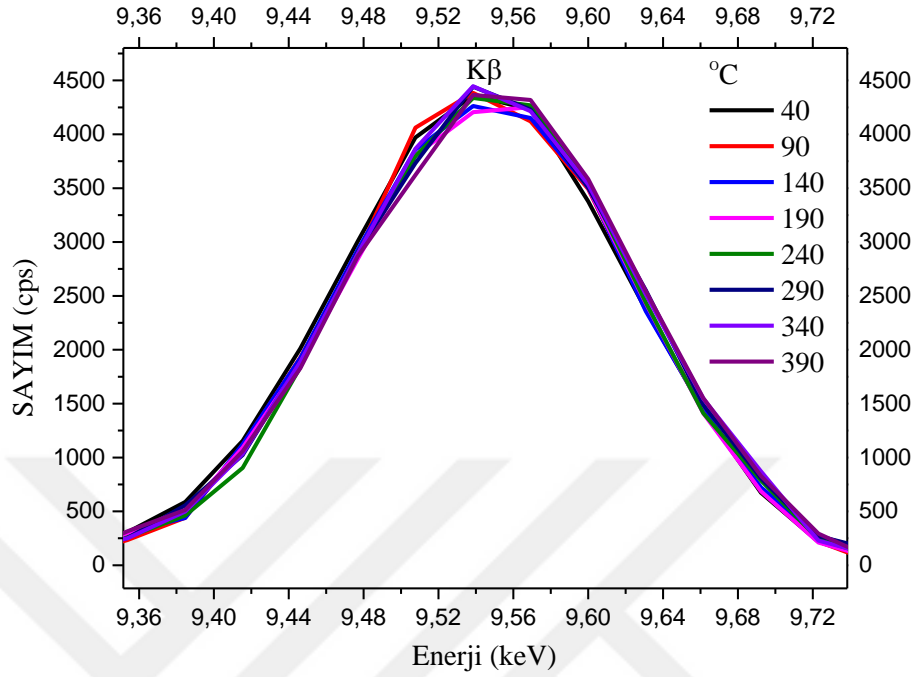
Y elementinin XRF parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenen diğer metallere kıyasla daha farklıdır. $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla önce küçük bir artış göstermiş, ardından belirgin bir düşüş ve tekrar bir artış ile devam etmiştir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı artan sıcaklıkla önce 240°C'ye kadar artmış ardından azalmıştır. Şiddet oranının arttığı sıcaklıklarda asimetri faktörlerinde artış bulunmuş ve yine aynı sıcaklıklarda pik tepesi enerjilerinde 16 eV'a varan önemli değişimler görülmüştür. Yine diğer metallere olduğu gibi sıcaklık değişimi ile FWHM değerleri arasında çok anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

4d elementleri için $K\beta$ X- ışınları 1s seviyesi ile 4d, 4p, 3d seviyeleri arasındaki geçişlerden doğar. Bunun yanında $K\alpha$ X-ışınları ise 1s ile 2p seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşur. Çalışmanın bu kısmında beklentimiz $K\beta$ geçişlerinin $K\alpha$ geçişlerine nazaran daha fazla etkilenmesiydi. Elde edilen sonuçlar beklentimizi doğrulamıştır. Daha iç yörüngelerde elektronların bağlanma enerjisi daha büyük olduğu için 2p-1s geçişlerinin uyguladığımız sıcaklık aralığında daha az etkilenmesi muhtemeldir. Dış yörüngelere gidildikçe elektronların bağlanma enerjilerinin azalması sebebiyle geçişler sıcaklıktan daha fazla etkilenmiştir ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesitleri genel olarak seçilen tüm 4d elementeri için $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesitine nazaran daha belirgin bir artış göstermiştir. Hesaplanan $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları da bu sonucu doğrulamıştır. Y elementi hariç diğer elementlerde şiddet oranlarında belli bir sıcaklık değerine kadar artış görülmüş ardından bu artış sabit olma eğilimi göstermiştir. Y elementinde ise başlanılan sıcaklıktan 240°C'ye kadar bir artış ardından ise azalma gözlenmiştir. Bu Y elementinin 4d orbitalinin bir tane yarı dolu orbitalden oluşmasından kaynaklanabilir.

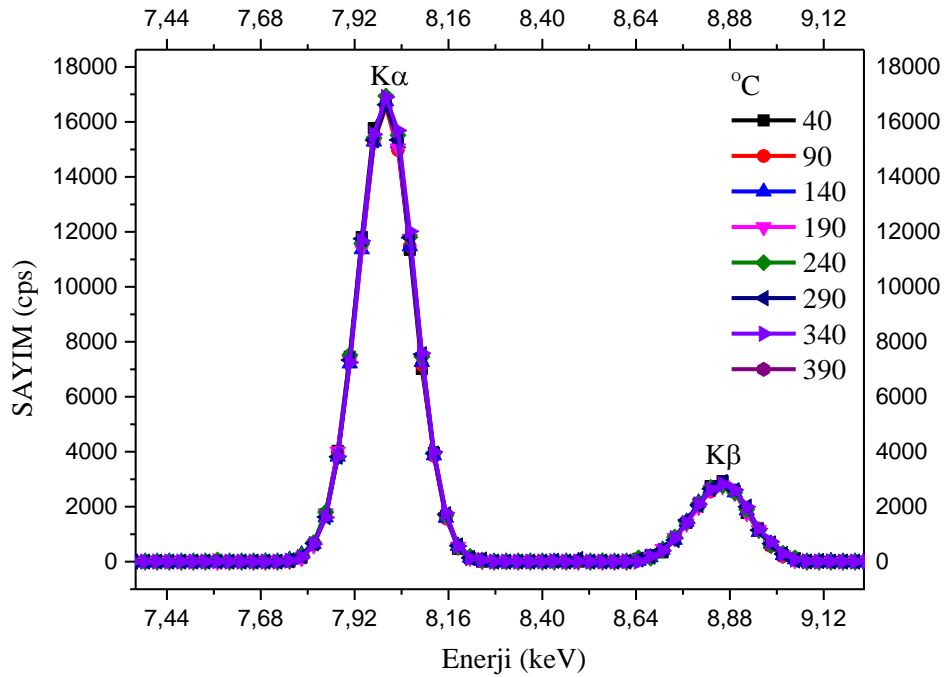
4.2. 3d Elementleri için Elde Edilen Bulgular ve Tartışma



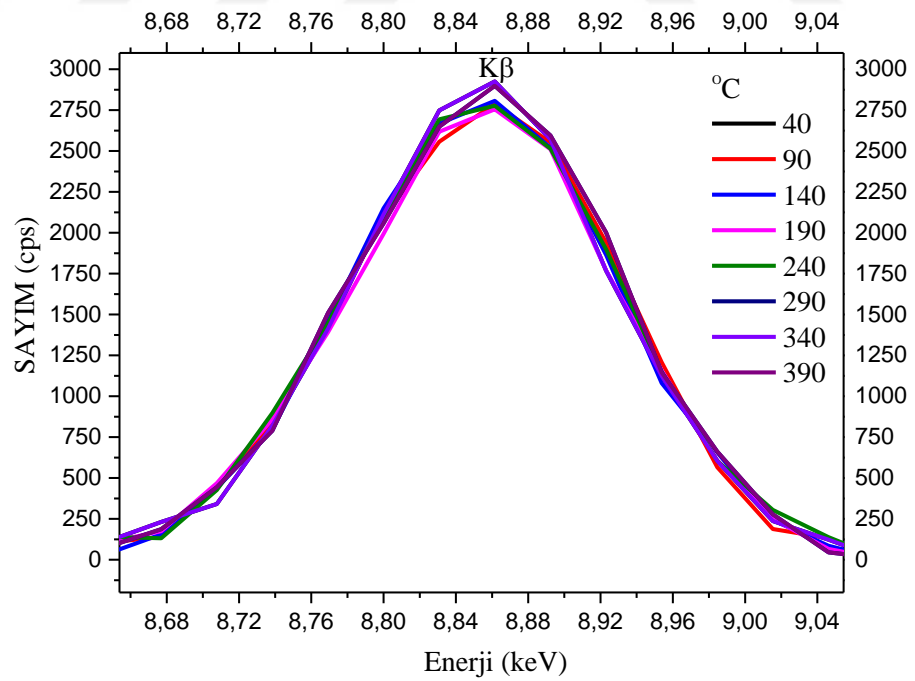
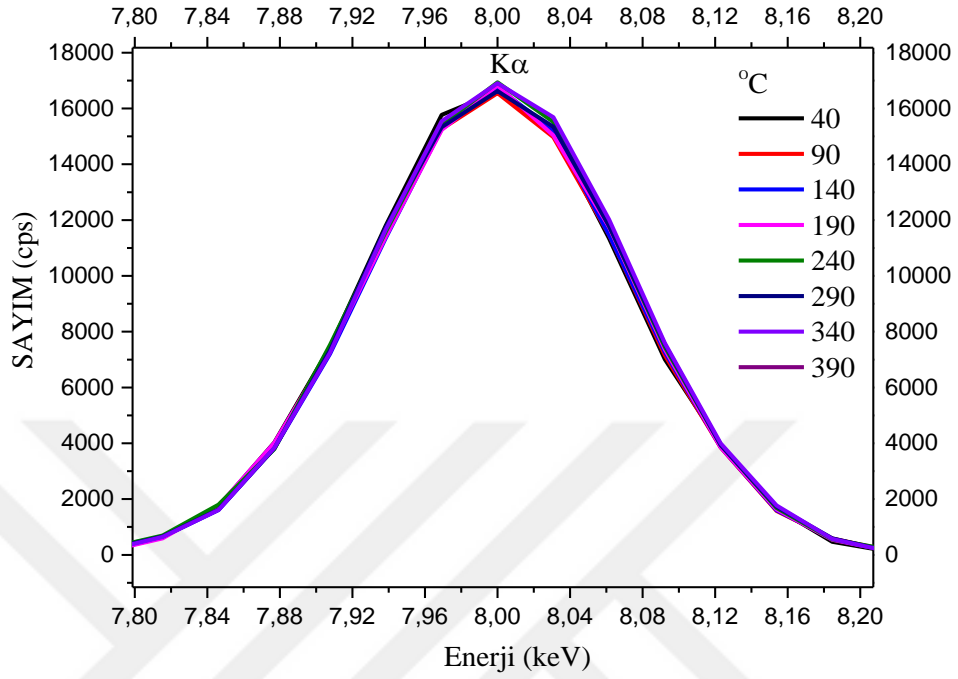
Şekil 4.10. (devam)



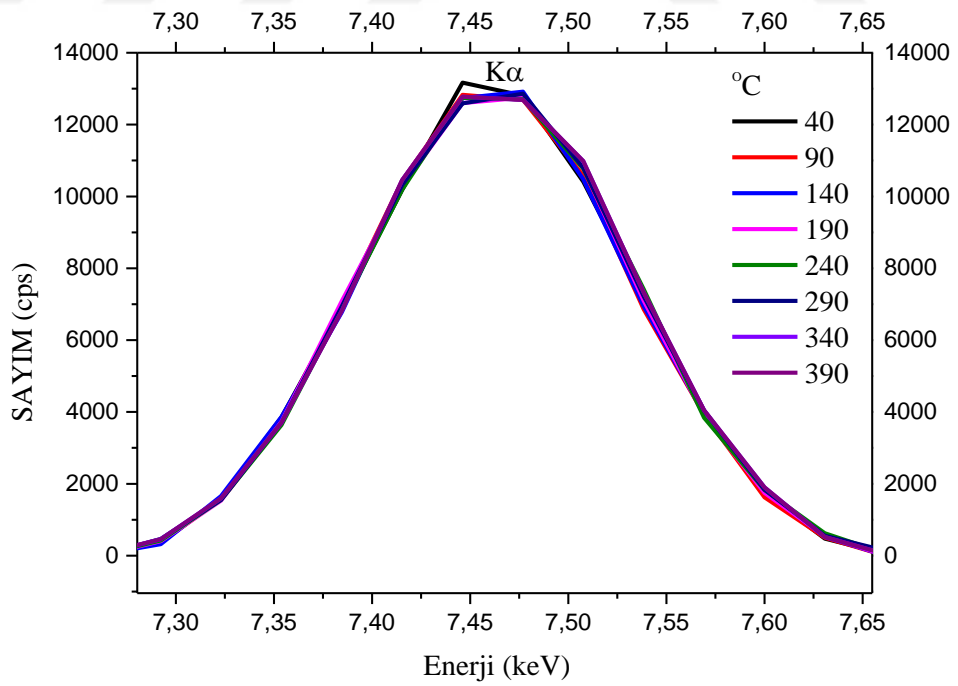
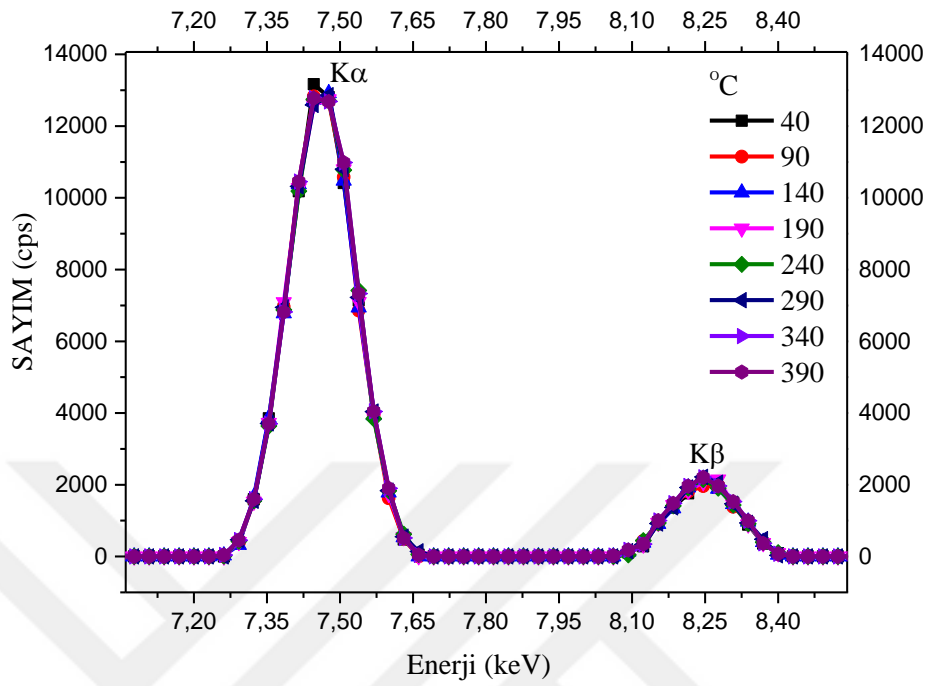
Şekil 4.10. Zn elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları



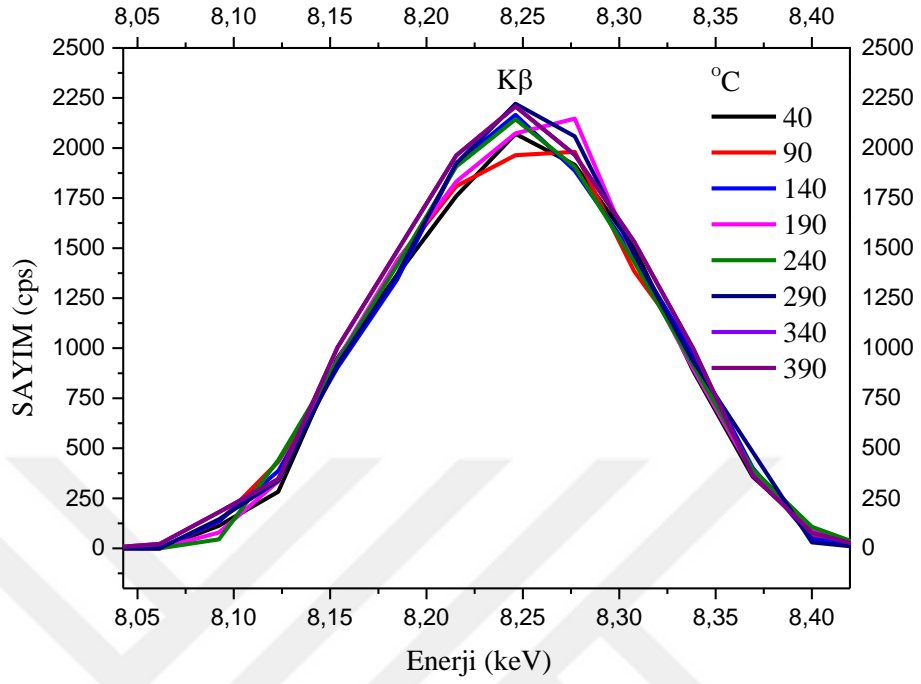
Şekil 4.11. (devam)



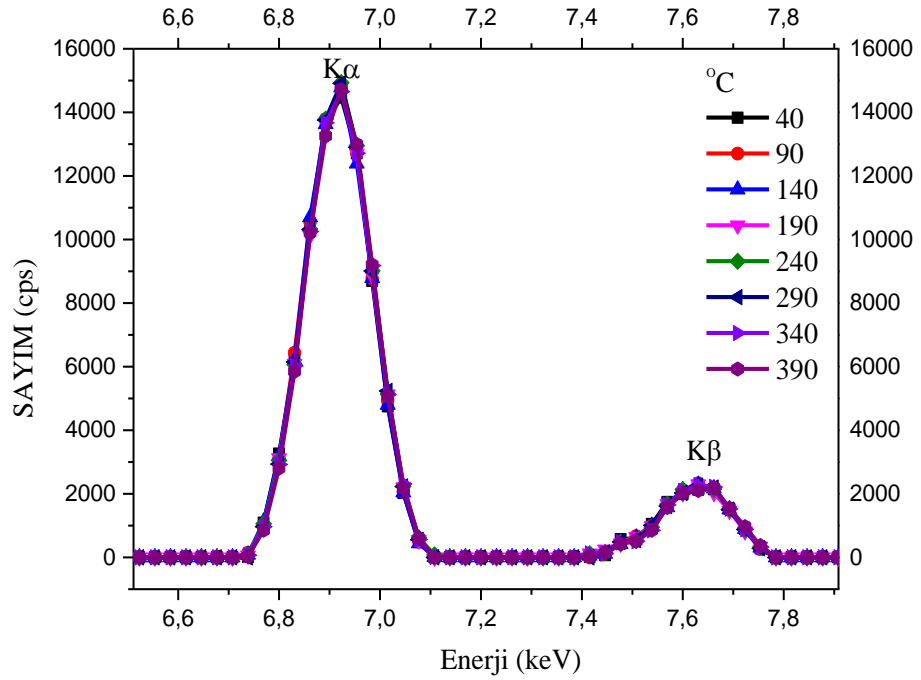
Şekil 4.11. Cu elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları.



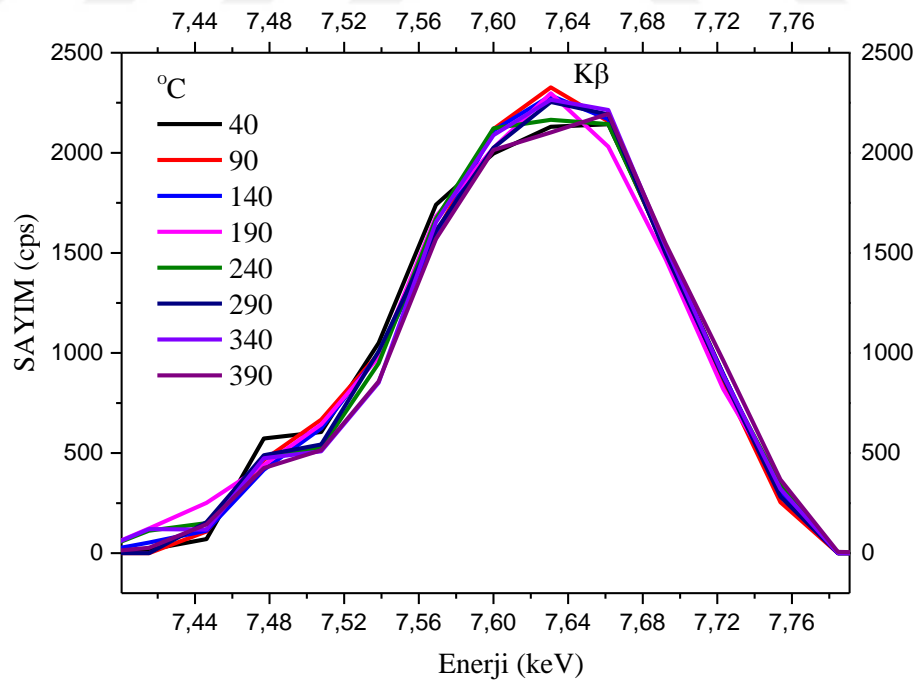
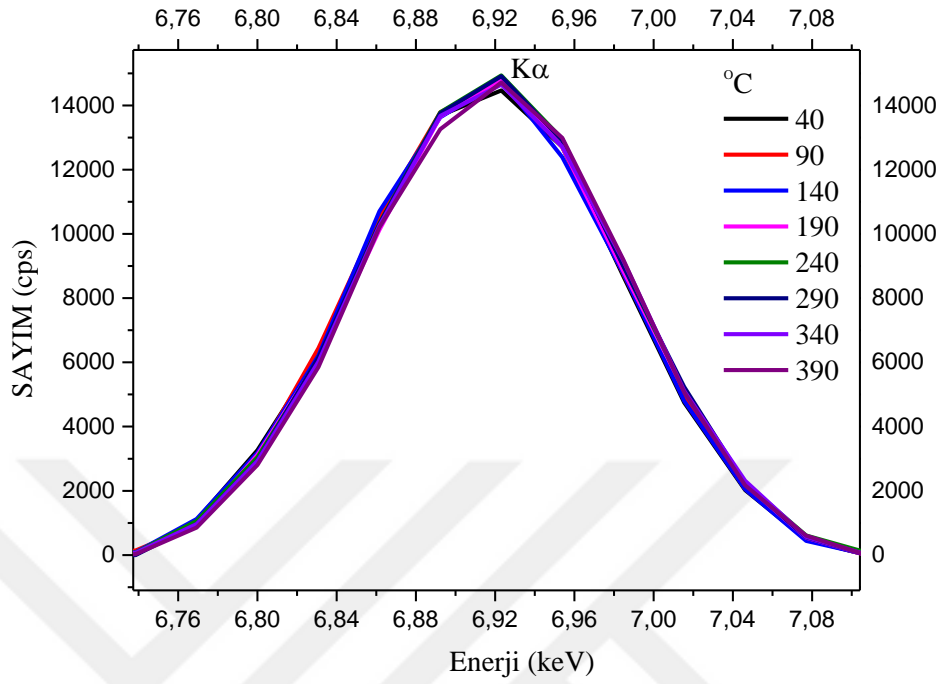
Şekil 4.12. (devam)



Şekil 4.12. Ni elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları



Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. Co elementi için farklı sıcaklıklarda elde edilen K X-ışını spektrumları

Çizelge 4.5. Zn elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Zn								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0774	0,5677	0,1364	1,0007	0,9949	-	-	0,1760	0,1828
90	0,0770	0,5641	0,1365	1,0028	0,9937	1,5703	1,5018	0,1745	0,1807
140	0,0765	0,5626	0,1360	1,0041	1,0021	3,3459	2,2059	0,1743	0,1836
190	0,0760	0,5644	0,1346	1,0025	1,0039	3,2746	3,3603	0,1741	0,1819
240	0,0760	0,5649	0,1346	1,0080	0,9944	4,2387	4,3590	0,1747	0,1793
290	0,0773	0,5707	0,1355	0,9987	0,9900	4,8853	4,4759	0,1751	0,1834
340	0,0778	0,5718	0,1361	1,0121	1,0072	5,1165	4,3165	0,1747	0,1832
390	0,0771	0,5691	0,1355	1,0053	0,9799	5,6668	6,1006	0,1744	0,1835

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir

Çizelge 4.6. Cu elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri

Sıcaklık °C	Cu								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0617	0,4575	0,1349	1,0042	0,9949	-	-	0,1689	0,1689
90	0,0615	0,4543	0,1354	1,0096	0,9937	0,9113	1,5803	0,1697	0,1766
140	0,0614	0,4551	0,1350	1,0041	1,0021	1,8236	-0,1021	0,1679	0,1743
190	0,0613	0,4577	0,1341	0,9993	1,0039	1,7529	0,5784	0,1697	0,1758
240	0,0616	0,4585	0,1344	1,0002	0,9944	2,5808	0,2649	0,1693	0,1766
290	0,0623	0,4588	0,1357	0,9958	0,9900	2,0796	2,1412	0,1703	0,1754
340	0,0628	0,4592	0,1368	1,0119	1,0072	2,7667	3,2849	0,1689	0,1779
390	0,0628	0,4573	0,1373	1,0135	0,9799	3,5135	3,1215	0,1657	0,1769

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir

Çizelge 4.7. Ni elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Ni								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0532	0,4023	0,1323	1,0074	0,9962	-	-	0,1606	0,1627
90	0,0534	0,4029	0,1326	0,9915	0,9962	-0,4544	-1,4544	0,1602	0,1623
140	0,0539	0,4029	0,1339	1,0176	1,0010	-0,0406	-0,8070	0,1606	0,1621
190	0,0543	0,4033	0,1346	1,0175	1,0039	0,4535	-0,1193	0,1617	0,1612
240	0,0544	0,4033	0,1350	1,0194	1,0061	1,3963	-2,2790	0,1616	0,1626
290	0,0548	0,4044	0,1356	1,049	1,0077	1,1326	0,2704	0,1627	0,1593
340	0,0560	0,4048	0,1383	1,0045	1,0085	1,3683	-1,9883	0,1623	0,1630
390	0,0561	0,4050	0,1385	1,0019	1,0062	1,7520	0,7372	0,1634	0,1665

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata $\pm 4.5\%$ 'dir.

Çizelge 4.8. Co elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Co								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0404	0,3019	0,1340	0,9926	1,0019	-	-	0,1551	0,1720
90	0,0403	0,3025	0,1334	0,9986	1,0053	0,0166	1,1744	0,1550	0,1627
140	0,0403	0,3030	0,1332	1,0068	1,0041	-0,4461	2,3787	0,1551	0,1630
190	0,0402	0,3028	0,1329	0,9823	0,9974	2,5363	-0,2966	0,1550	0,1657
240	0,0407	0,3037	0,1342	1,0008	1,0003	1,8372	1,9926	0,1547	0,1641
290	0,0410	0,3035	0,1352	1,0122	0,9951	1,9156	2,3513	0,1547	0,1637
340	0,0411	0,3034	0,1355	1,0003	0,9952	2,1541	4,1501	0,1548	0,1657
390	0,0409	0,3023	0,1356	1,0066	0,9924	3,1535	5,9800	0,1556	0,1646

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

Çizelge 4.9. Fe elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm²/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Fe								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0344	0,2664	0,1292	0,9968	0,9961	-	-	0,1565	0,1618
90	0,0351	0,2718	0,1291	1,0044	1,0031	1,4566	5,4236	0,1553	0,1633
140	0,0360	0,2762	0,1304	1,0097	0,9975	1,6686	3,1003	0,1566	0,1629
190	0,0362	0,2744	0,1321	1,0018	1,0182	2,8264	5,6609	0,1552	0,1671
240	0,0365	0,2762	0,1323	1,0083	1,0112	2,9861	6,1203	0,1550	0,1670
290	0,0368	0,2779	0,1326	1,0002	1,0059	2,7163	4,0393	0,1558	0,1666
340	0,0361	0,2739	0,1318	1,0391	1,0050	3,0769	6,5778	0,1558	0,1671
390	0,0360	0,2743	0,1313	1,0161	1,0021	3,7366	6,9483	0,1566	0,1669

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

Çizelge 4.10. Ni, Cu ve Fe elementlerinin 3d elektron sayılarının sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık °C	Ni			Cu			Fe		
	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}
40	9,3003	0,6997	-	9,5765	0,4235	-	8,1081	-0,1081	-
90	9,3183	0,6816	0,0180	9,3513	0,6487	-0,2252	8,1141	-0,1141	0,0060
140	8,7747	1,2252	-0,5255	9,5434	0,4566	-0,0331	7,4924	1,5076	-0,6157
190	8,5405	1,4594	-0,7597	9,9609	0,0391	0,3844	6,8348	2,5652	-1,2733
240	8,4174	1,5825	-0,8828	9,8078	0,1922	0,2313	6,7627	2,2373	-1,3454
290	8,2252	1,7747	-1,0750	9,2312	0,7688	-0,2553	6,6876	2,3112	-1,4205
340	7,4354	2,5645	-1,8648	8,8888	1,1112	-0,6877	6,9519	2,0481	-1,1562
390	7,3783	2,6216	-1,9220	8,7147	1,2853	-0,8618	7,1291	1,8709	-0,979

n_{3d} : İlgili metalin K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayısı.

$n_{4s,4p}$: İlgili metal için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

Dn_{3d} : İlgili metalin farklı sıcaklıktaki 3d elektron sayısının 40 °C'deki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.

Çizelge 4.11. Mn elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ (cm²/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Mn								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0269	0,2133	0,1262	1,0116	0,9991	-	-	0,1447	0,1573
90	0,0272	0,2143	0,1251	1,0105	1,0101	2,3507	1,5901	0,1448	0,1597
140	0,0271	0,2165	0,1282	1,0123	1,0315	2,2246	0,5276	0,1463	0,1564
190	0,0283	0,2173	0,1302	1,0081	1,0158	2,0753	1,6329	0,1468	0,1627
240	0,0295	0,2208	0,1336	1,0063	1,0390	3,0366	1,1203	0,1472	0,1614
290	0,0291	0,2189	0,1329	1,0112	1,0267	2,7421	1,2350	0,1470	0,1611
340	0,0296	0,2204	0,1343	1,0108	1,0314	2,3104	2,3247	0,1473	0,1626

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

Çizelge 4.12. Cr elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$, (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Cr								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0213	0,1681	0,1269	1,0013	1,0154	-	-	0,1446	0,1594
90	0,0212	0,1681	0,1261	1,0132	1,0061	0,6993	-0,0541	0,1466	0,1535
140	0,0211	0,1690	0,1250	0,9989	0,9934	2,0880	-1,7320	0,1449	0,1503
190	0,0209	0,1653	0,1268	1,0096	1,0068	1,0716	2,9230	0,1478	0,1496
240	0,0216	0,1650	0,1311	0,9982	0,9985	1,7012	2,3630	0,1480	0,1608
290	0,0215	0,1641	0,1312	1,0108	1,0027	0,7504	2,3437	0,1467	0,1678
340	0,0225	0,1690	0,1332	1,0330	1,0065	2,2846	2,2055	0,1490	0,1609
390	0,0226	0,1697	0,1333	1,0999	1,0099	1,5206	0,0169	0,1498	0,1620

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

Çizelge 4.13. Ti elementi için farklı sıcaklıklarda $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$, (cm^2/g), $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, A_s , ΔE (eV) ve FWHM değerleri.

Sıcaklık °C	Ti								
	$\sigma_{K\beta}^*$	$\sigma_{K\alpha}^*$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}^*$	A_s		ΔE (eV)		FWHM (keV)	
				$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
40	0,0117	0,0953	0,1237	0,9987	0,9968	-	-	0,1358	0,1472
90	0,0119	0,0957	0,1244	0,9997	0,9898	0,2831	1,0258	0,1373	0,1466
140	0,0122	0,0955	0,1278	1,0127	1,0007	1,1271	0,9630	0,1310	0,1484
190	0,0121	0,0957	0,1269	1,0098	1,0058	1,0923	1,2570	0,1396	0,1472
240	0,0123	0,0960	0,1280	1,0146	0,9998	2,3691	2,7281	0,1364	0,1480
290	0,0123	0,0957	0,1286	1,0121	1,0123	2,0148	2,3614	0,1401	0,1478
340	0,0122	0,0959	0,1272	1,0069	1,0147	1,7184	2,2011	0,1448	0,1486
390	0,0124	0,0958	0,1294	1,0189	1,0132	2,0987	1,9631	0,1465	0,1490

* $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{K\alpha}$ ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri için tahmin edilen hata \pm 4.5%'dir.

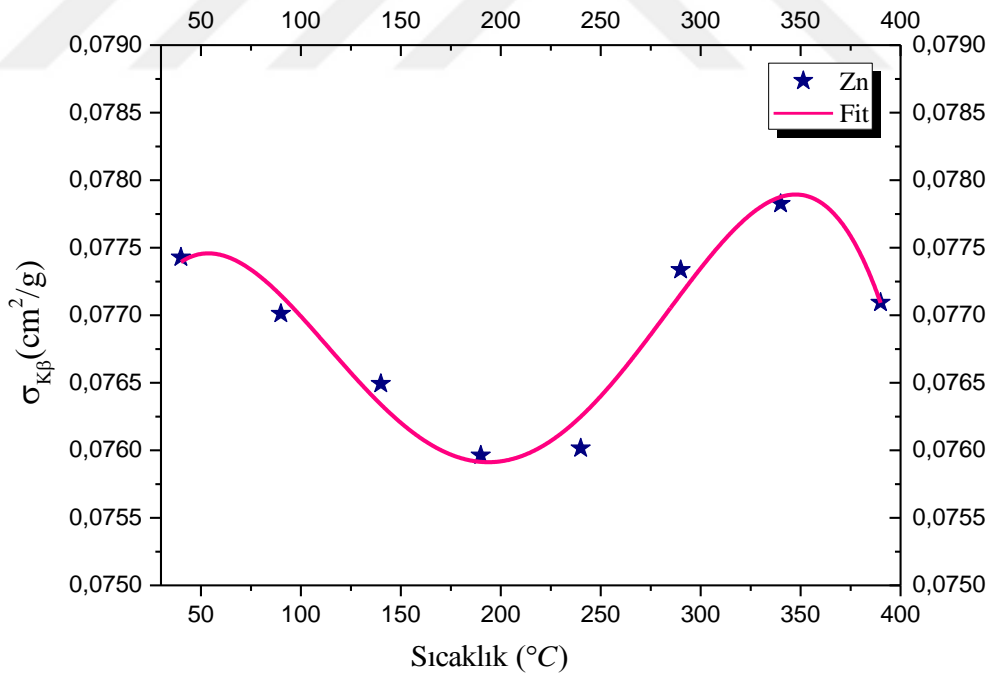
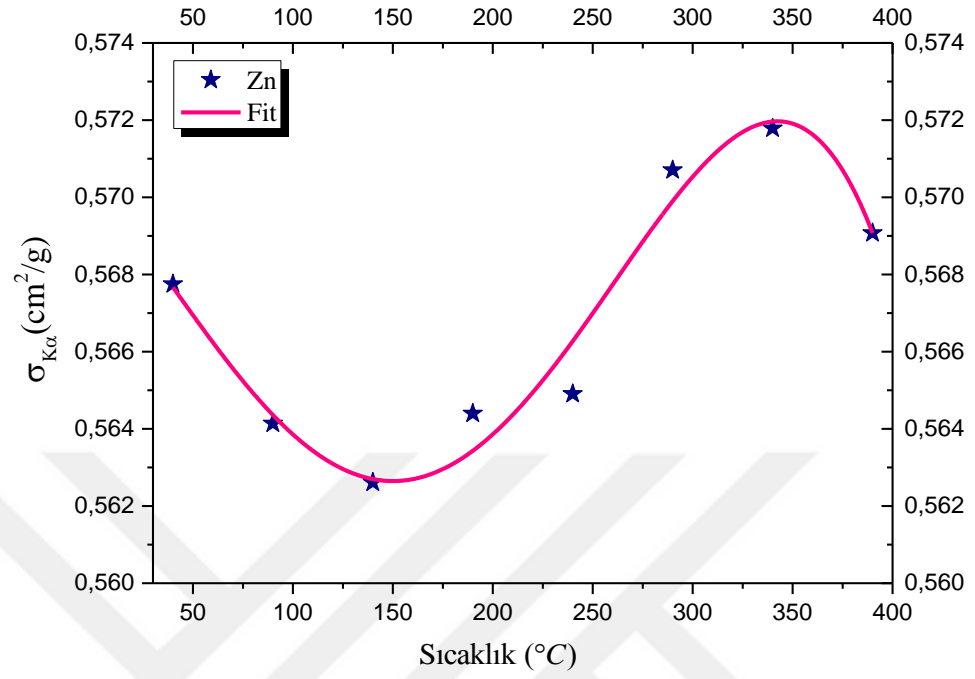
Çizelge 4.14. Ti, Cr ve Co elementlerinin 3d elektron sayılarının sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık °C	Ti			Cr			Co		
	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}
40	3,7357	0,2642	-	5,9399	0,0601	-	7,4864	1,5136	-
90	3,5075	0,4924	-0,2282	5,2822	0,7178	0,3423	7,6906	1,3094	0,2042
140	2,6046	1,3954	-1,1311	5,9970	0,0030	1,0571	7,7567	1,2433	0,2703
190	2,8068	1,1931	-0,9289	5,9729	0,0271	0,0330	7,8728	1,1272	0,3864
240	2,5525	1,4474	-1,1832	4,5465	1,4535	-1,3934	7,4064	1,5936	-0,0800
290	2,4284	1,5715	-1,3073	4,5435	1,4565	-1,3934	7,1081	1,8919	-0,3846
340	2,5605	1,4394	-1,1752	4,0030	1,9970	-1,9369	7,0180	1,9820	-0,4684
390	2,5125	1,4874	-1,2232	4,0540	1,9460	-1,8859	7,0020	1,9980	-0,4844

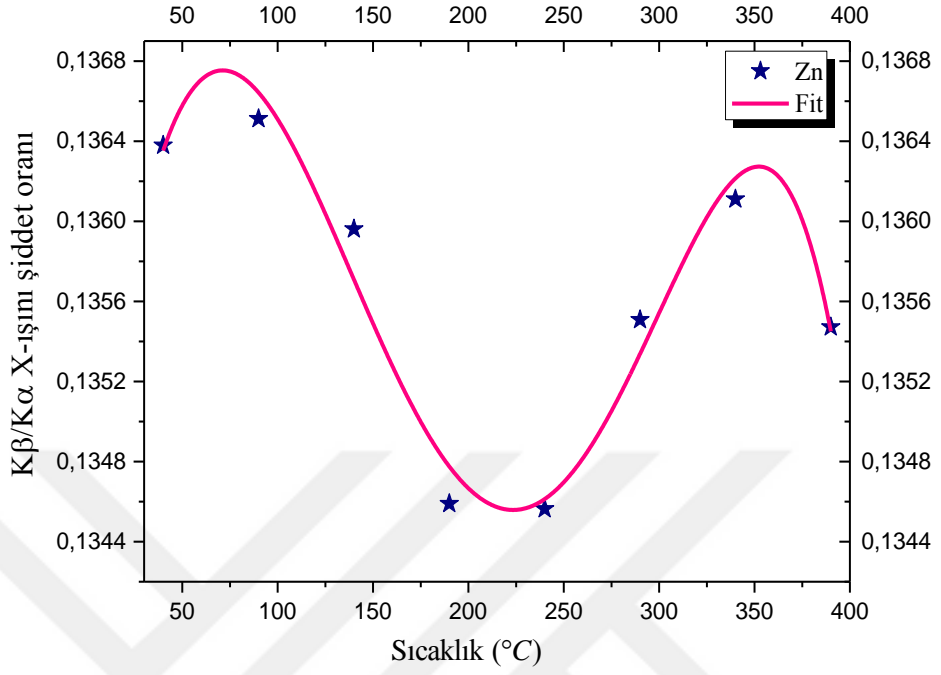
n_{3d} : İlgili metalin K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayısı.

$n_{4s,4p}$: İlgili metal için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

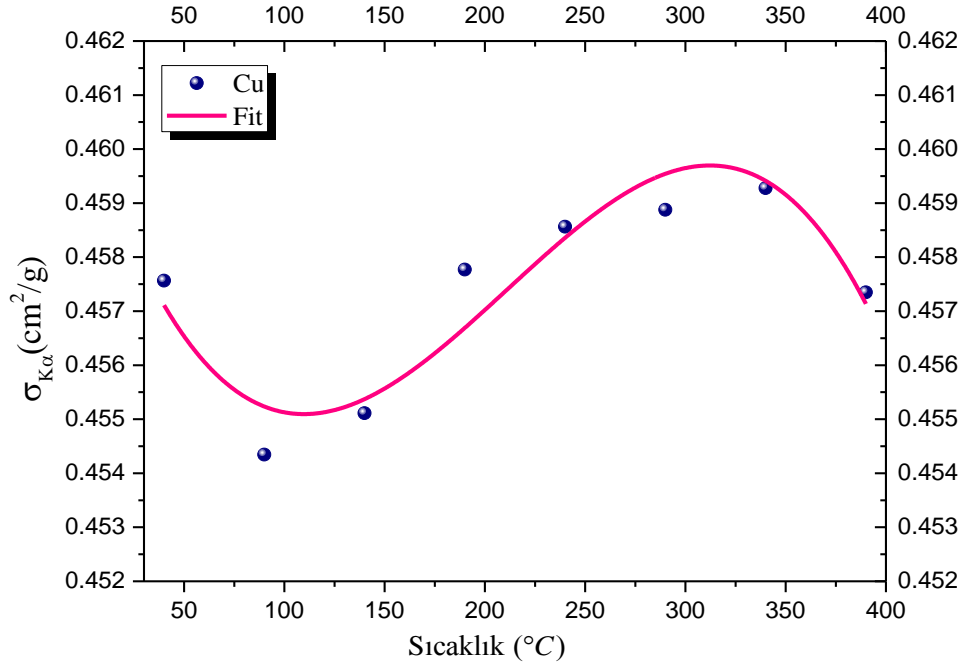
Dn_{3d} : İlgili metalin farklı sıcaklıktaki 3d elektron sayısının 40 °C'deki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.



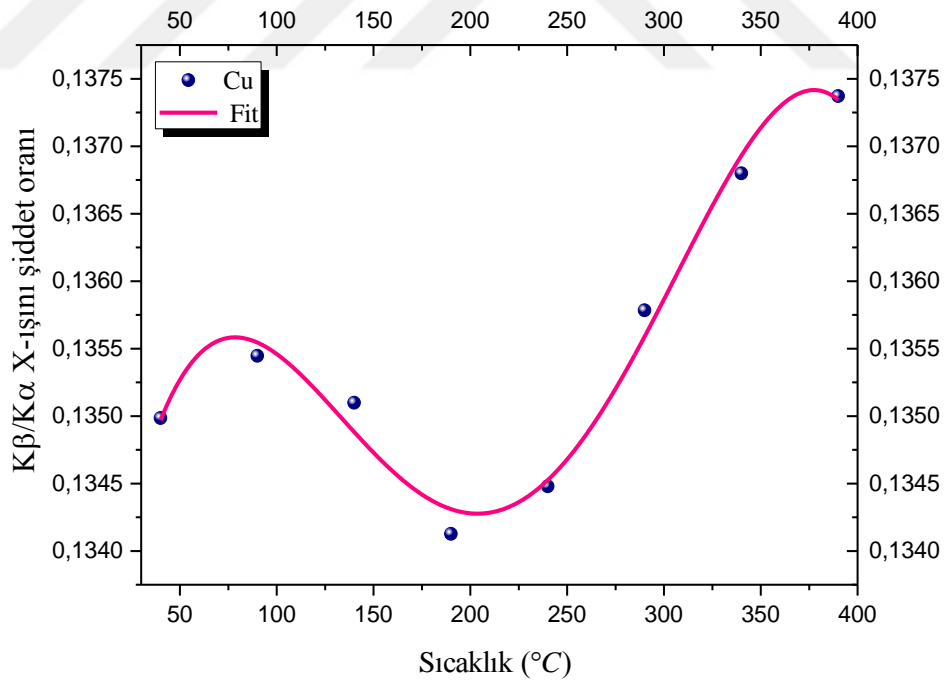
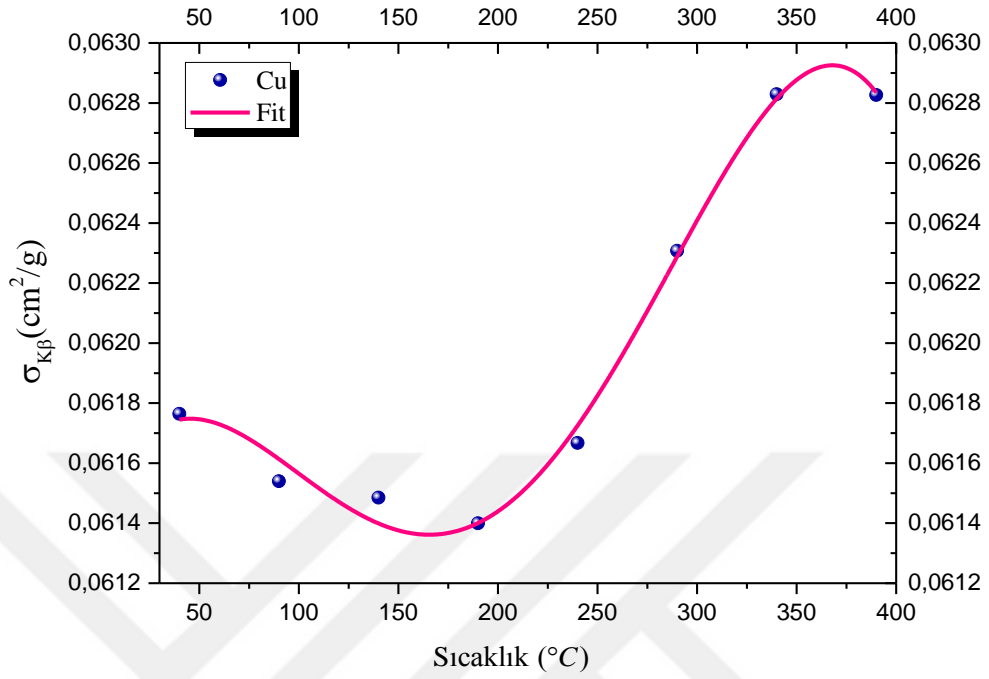
Şekil 4.14. (devam)



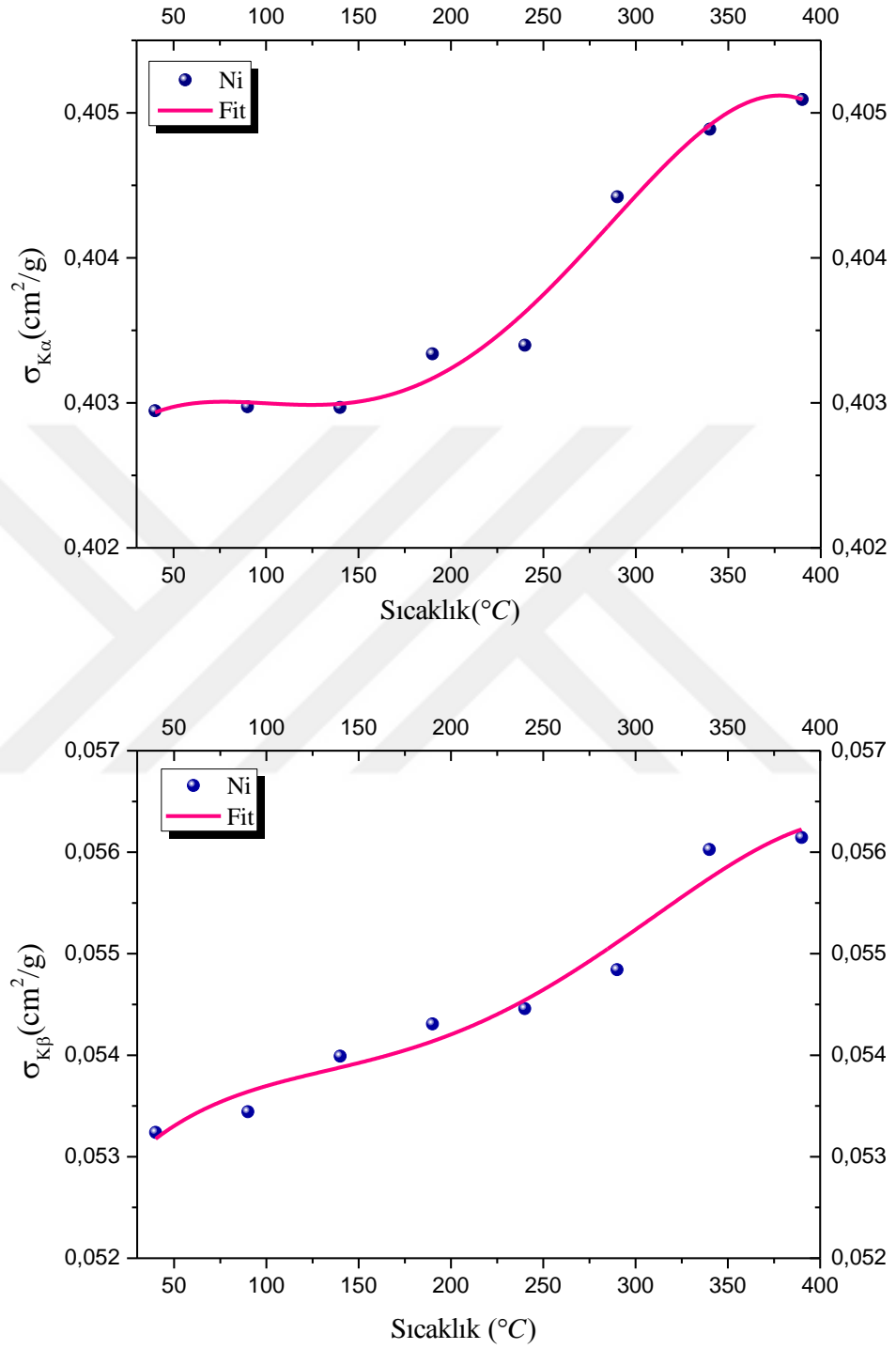
Şekil 4.14. Zn için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.



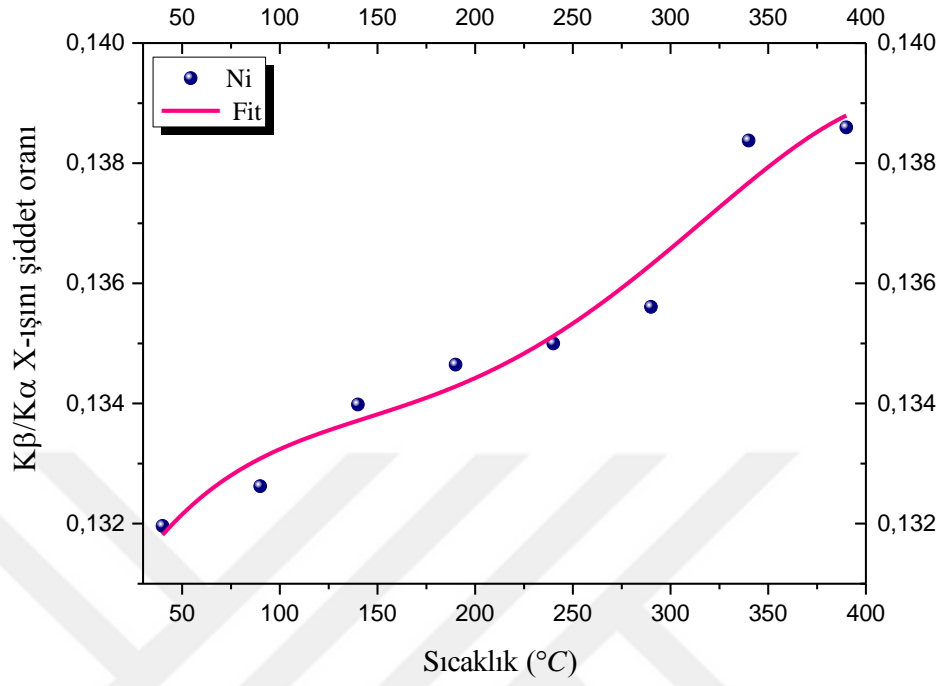
Şekil 4.15. (devam)



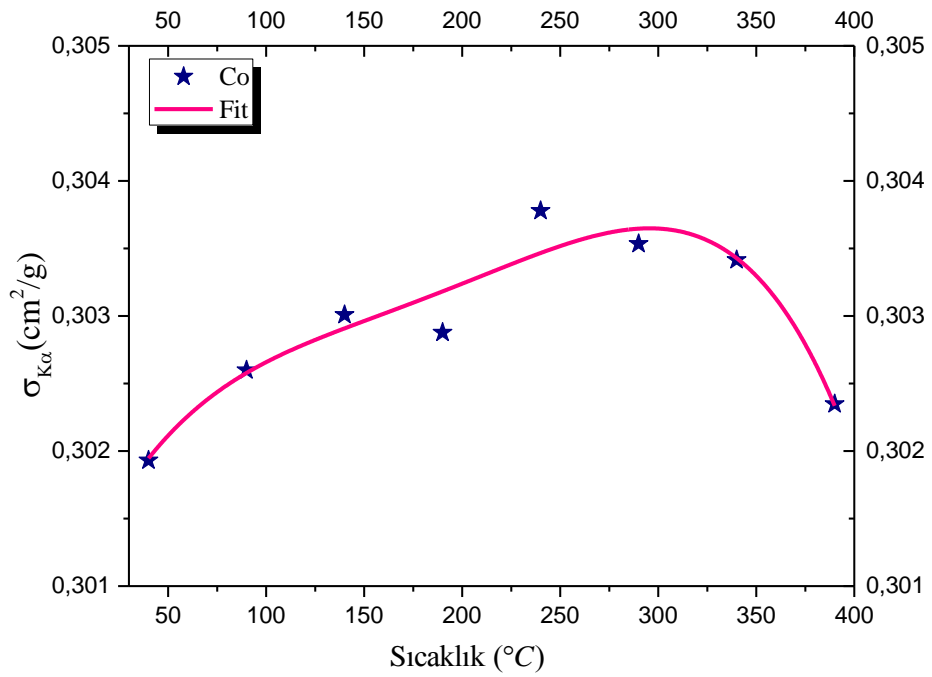
Şekil 4.15. Cu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.



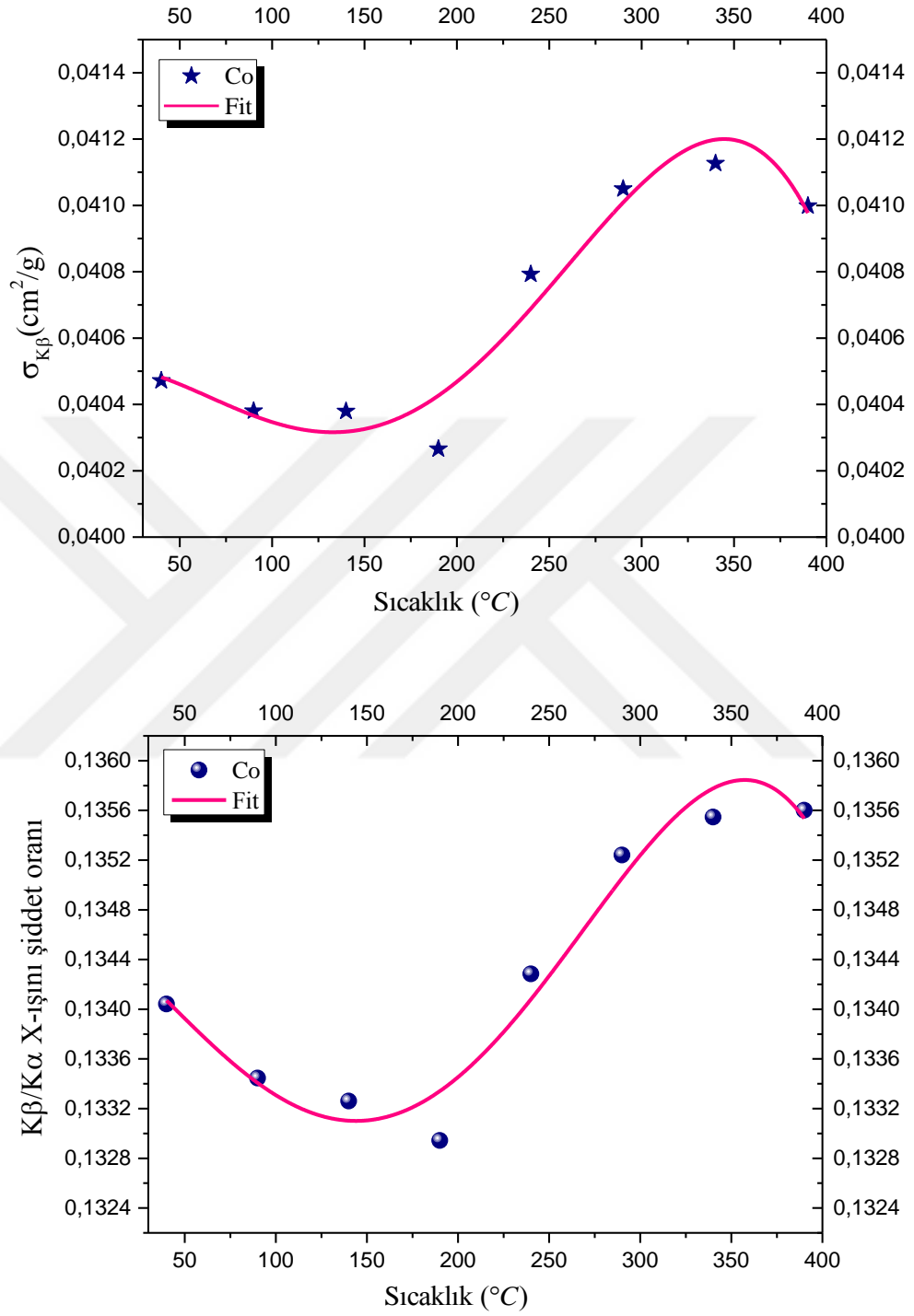
Şekil 4.16. (devam)



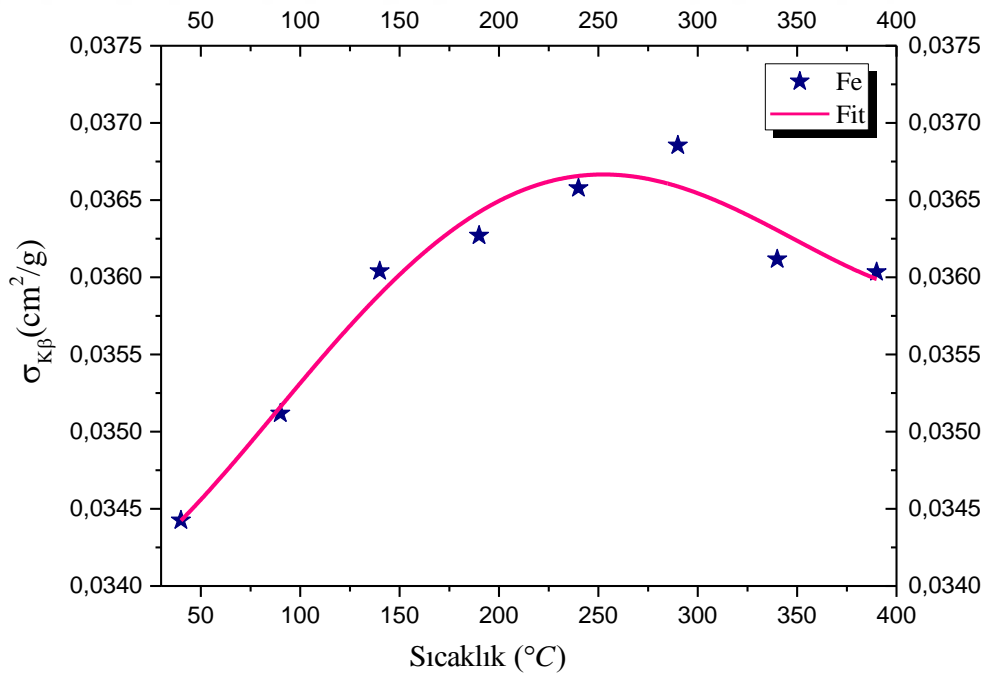
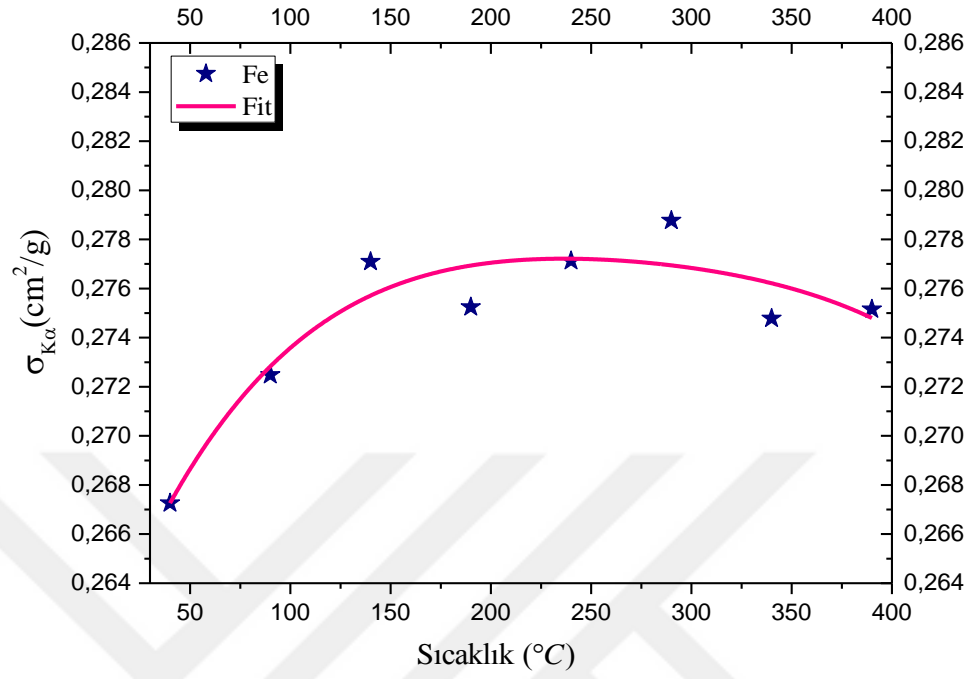
Şekil 4.16. Ni için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.



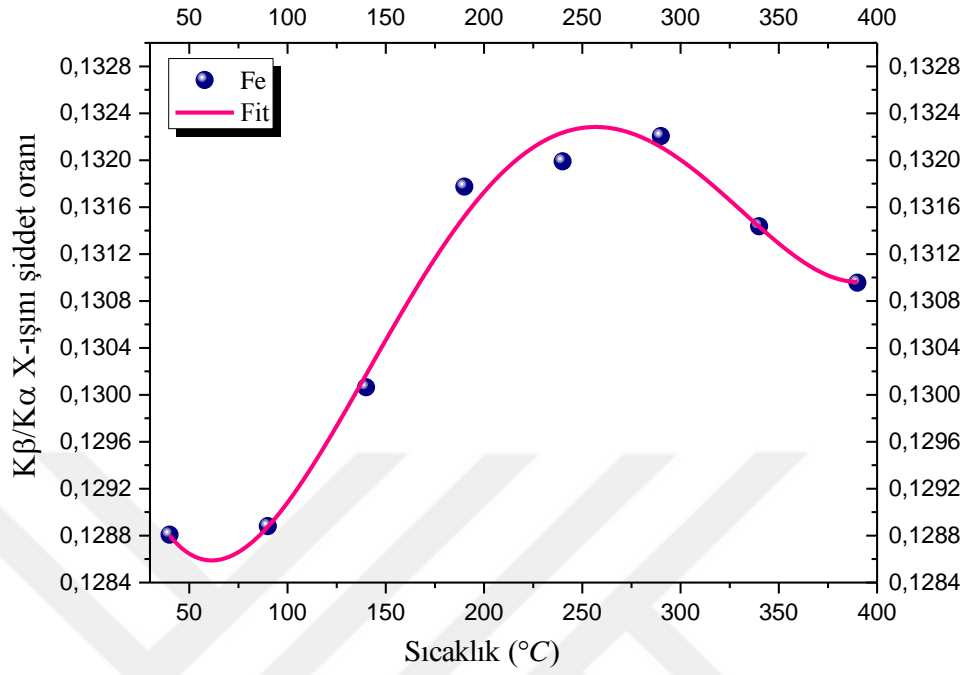
Şekil 4.17. (devam)



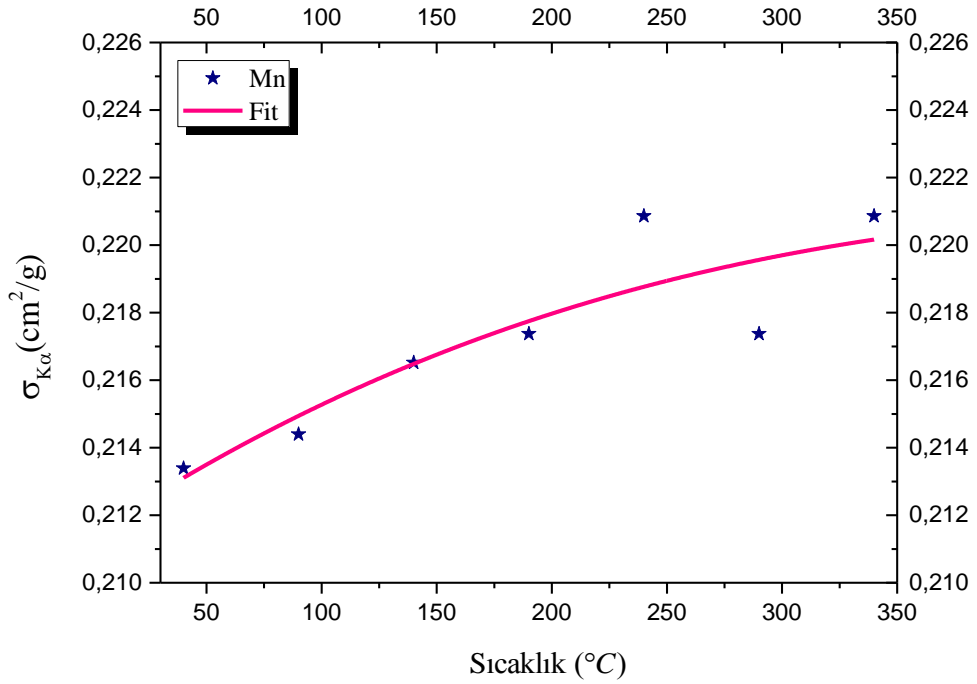
Şekil 4.17. Co için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.



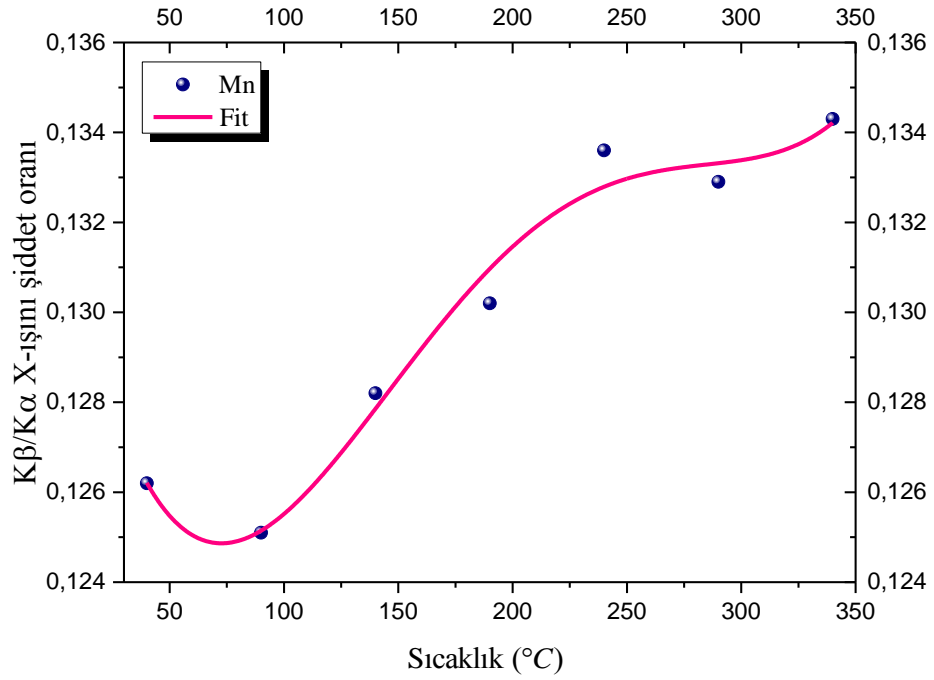
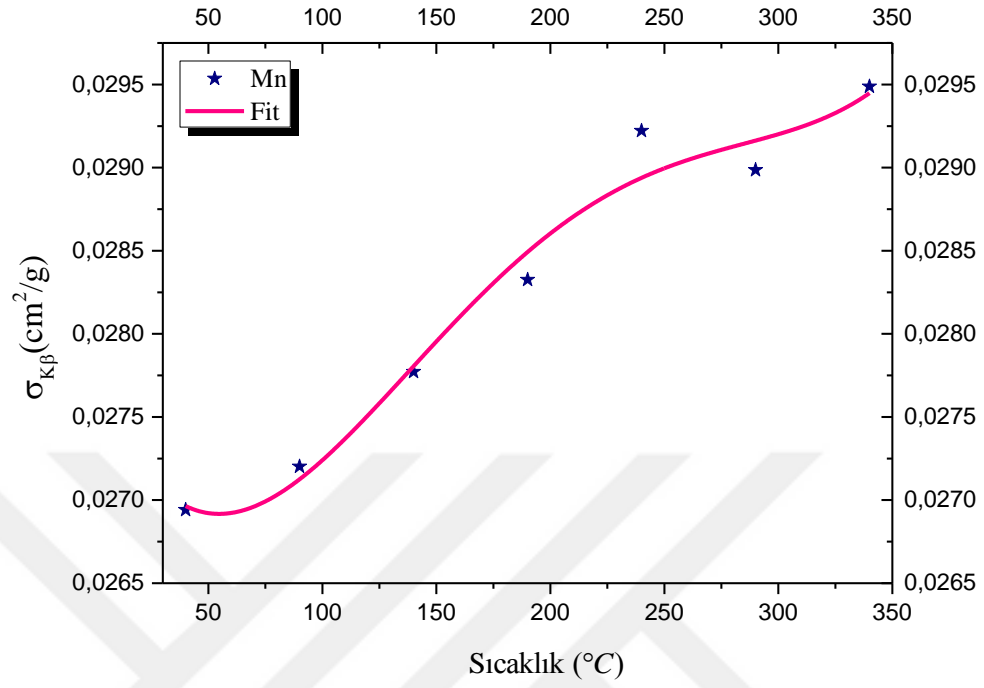
Şekil 4.18. (devam)



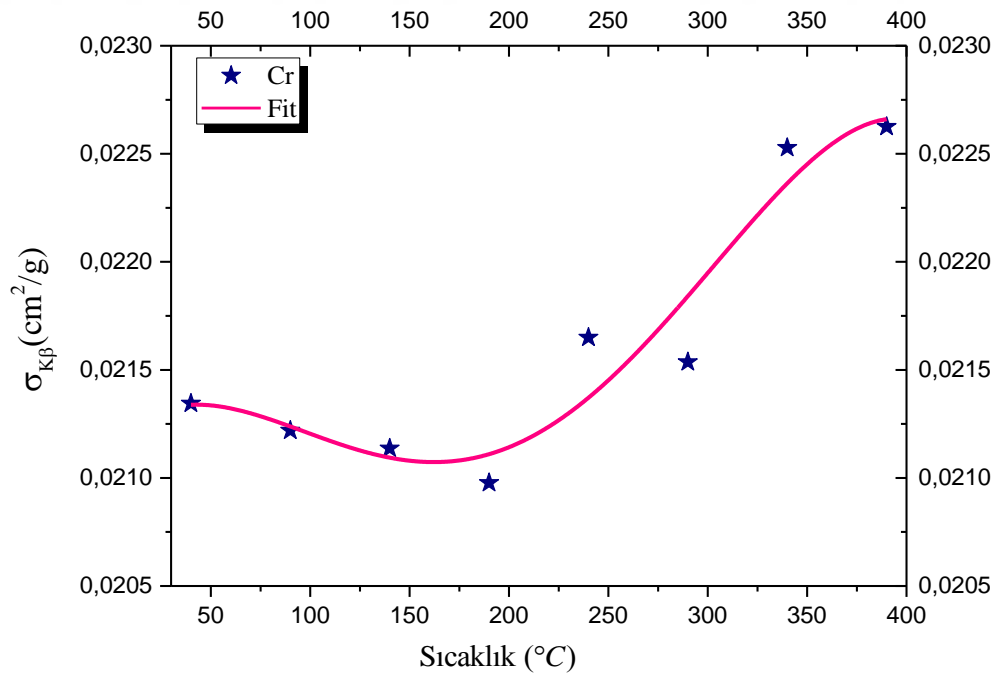
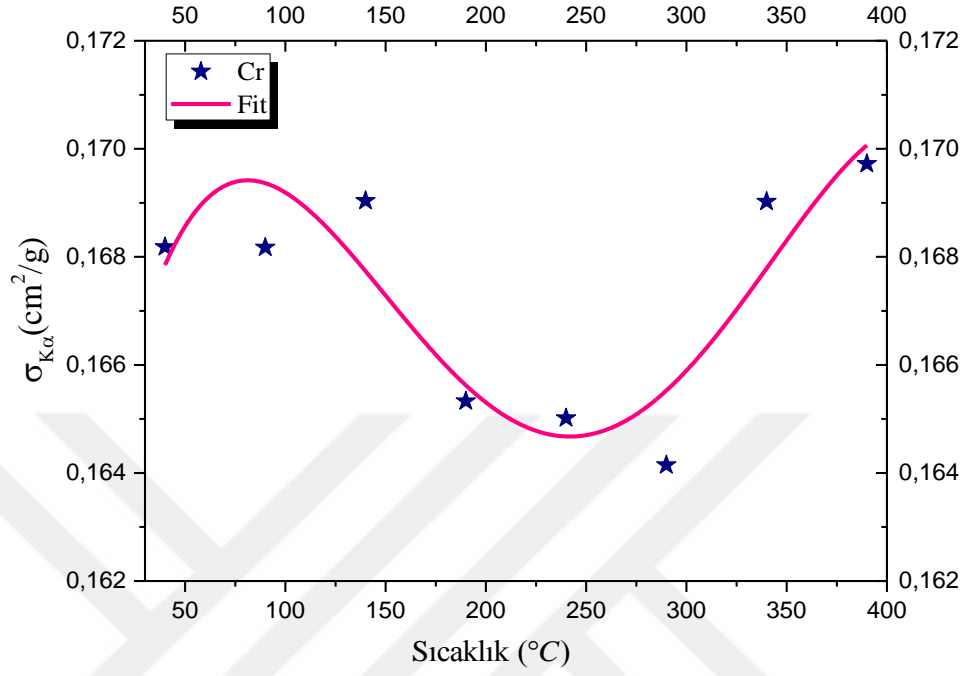
Şekil 4.18. Fe için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nın değişimi.



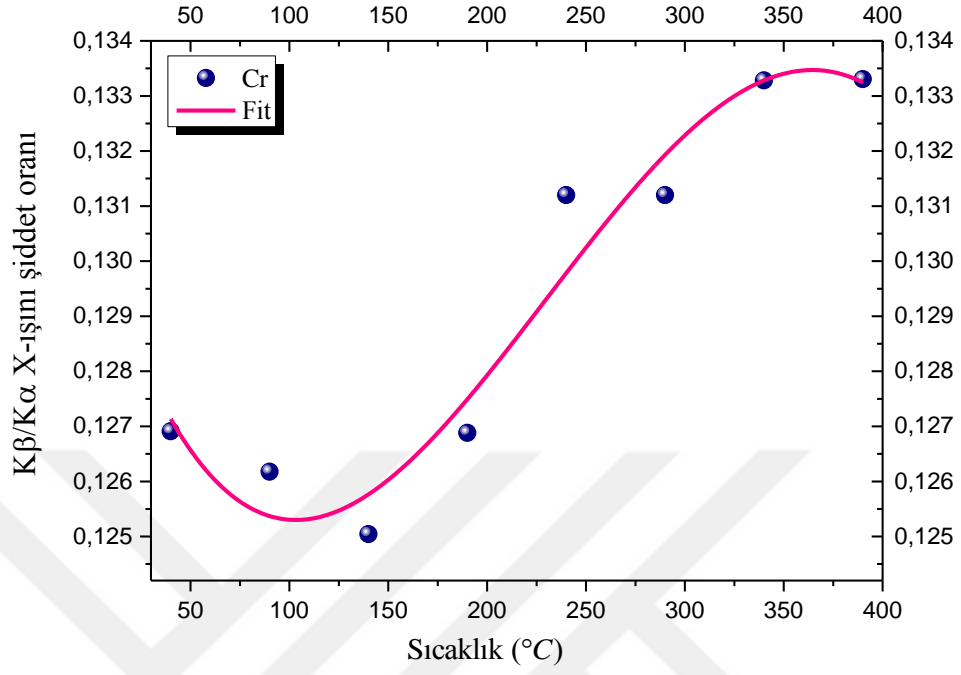
Şekil 4.19. (devam)



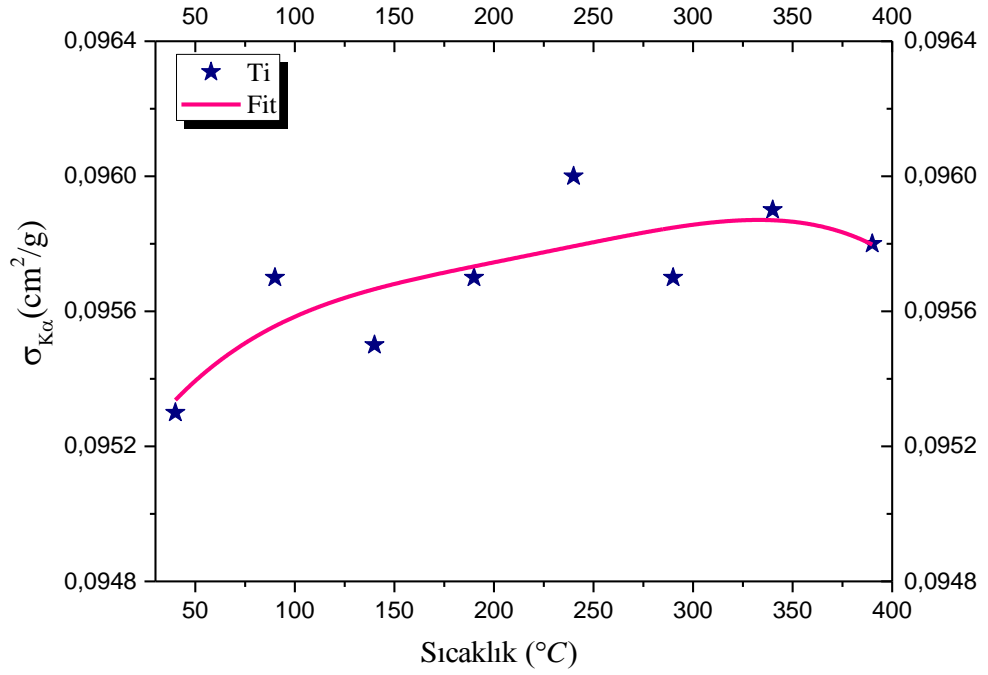
Şekil 4.19. Mn için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.



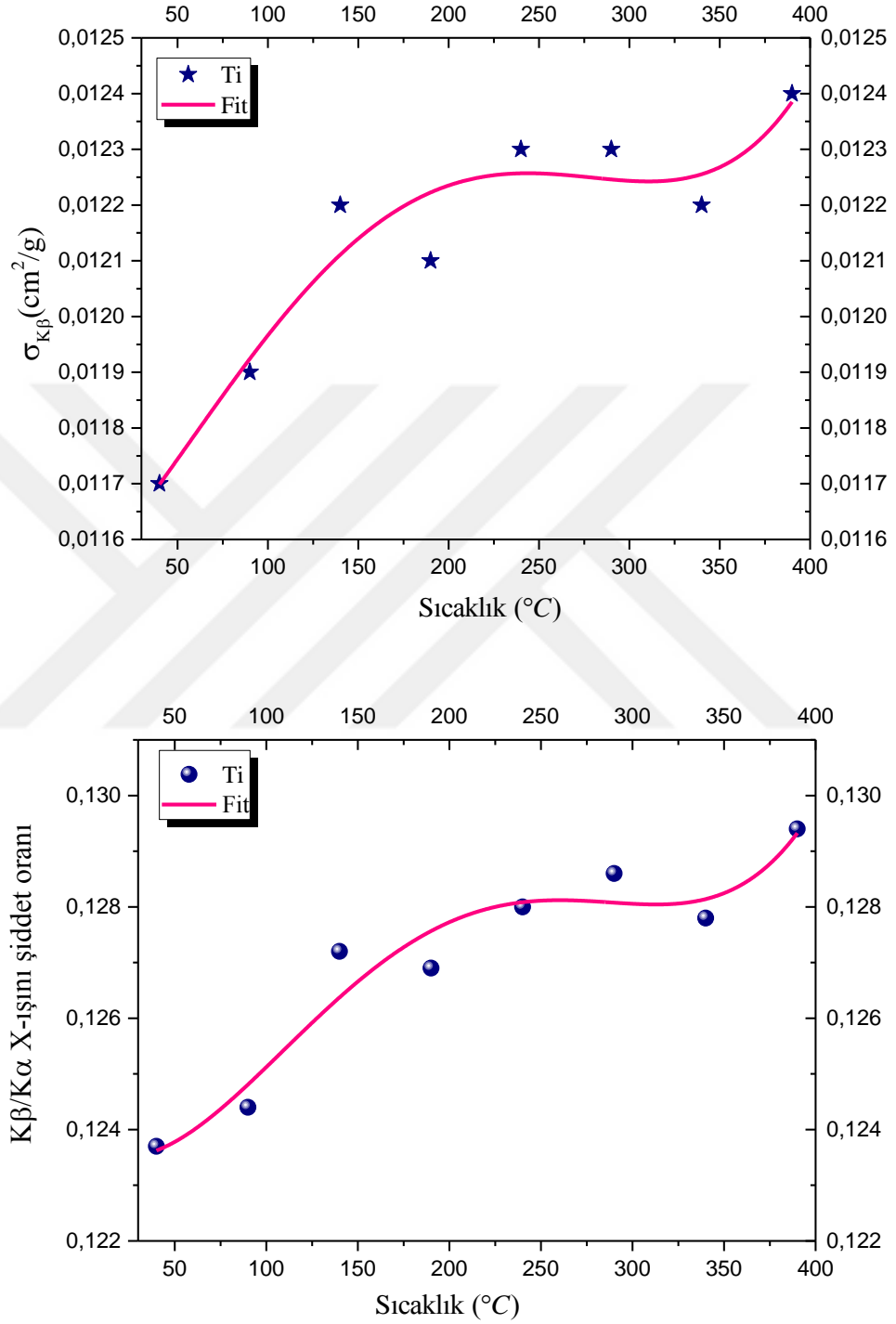
Şekil 4.20. (devam)



Şekil 4.20. Cr için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.



Şekil 4.21. (devam)



Şekil 4.21. Ti için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $\sigma_{K\alpha}$, ve $\sigma_{K\beta}$ 'nin değişimi.

3d geçiş elementlerinden Zn, Cu, Ni, Co için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.10-14'te örnek olarak verilmiştir. Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti elementlerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını piklerinin şiddetine karşılık enerji olacak biçimde Origin 9.0 programı kullanılarak seçilen sıcaklık aralığındaki tüm ölçüler için çizilmiştir. Geçiş metalleri için elde edilen spektrumların değerlendirilmesi ile hesaplanan K X-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını üretim tesir kesitleri ($\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$), asimetri faktörleri (A_s), pik tepesi enerji kaymaları ve full width at half maximum (FWHM) değerleri ile Ti, Cr, Fe, Co, Ni ve Cu elementleri için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak 3d elektronlarının sayıları ve onların rölatif değişimleri belirlenerek Çizelge 4.5-14'de verilmiştir.

Saf 3d metalleri için elde edilen spektrumlar incelendiğinde pik alanlarında sıcaklığa bağlı değişimler, spektrumların pik tepelerinde kaymalar, asimetri indekslerinde değişiklikler gözlemlendi. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.14'te görüldüğü gibi Zn elementinin $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde sıcaklıkla beraber çok düzenli bir artış görülmemiştir. 140°C'ye kadar bir düşüş ardından daha yüksek sıcaklıklarda bir artış görülmüştür. $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla önce azalmış 290°C'ye kadar bir düşüş görülüp ardından tekrar artmıştır. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları incelendiğinde ise artan sıcaklıkla keskin bir düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi 3d ve 4s orbitallerinin tamamen dolu olması ($3d^{10}4s^2$) ve bu nedenle maruz bırakılan sıcaklığın elektronların hareketini değiştirememesi olabilir. Çizelge 4.5'de verilen spektrumların asimetri indeksleri (A_s) incelendiğinde sıcaklıkla çok anlamlı ve düzenli değişimlerin olmadığı görülür. Pik tepelerindeki kaymalar incelendiğinde (ΔE), en düşük sıcaklıktaki pik merkezi enerjisi ile karşılaştırılırsa sıcaklık arttıkça her iki karakteristik pik için artış görülmüştür. Pik merkezi enerjisi değişimi 1,5-6,1 eV aralığındadır.

Cu, $3d^{10}4s^1$ gibi özel bir elektron konfigürasyonuna sahiptir. Sıcaklık artışı ile öncelikle $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde bir düşüş ardından tekrar artış gözlenmiştir (Çizelge 4.6-Şekil 4.15). $\sigma_{K\beta}$ değerleri önce 190°C'ye kadar bir düşüş göstermiş ve ardından dramatik bir artış göstermiştir. $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ değerleri için en büyük değişimler sırasıyla %10 ve %24

olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan görüleceği gibi $K\beta$ X-ışını tesir kesitleri sıcaklığa daha duyarlı olup daha çok etkilenmiştir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları için elde edilen sonuçlar da bunu destekler niteliktedir. Ufak bir artışın ardından 240 °C 'ye kadar düşen şiddet oranları, bu sıcaklıktan sonra artmaya başlamıştır. Bu durum 3d orbitali tam dolu olan bakırın 3d-1s geçişlerinde sıcaklığın çok da etkili olmaması sebebiyle şiddet oranlarında azalmaya neden olduğu, 4s orbitalinde bir elektron olduğu için artan sıcaklığın 4s-1s ve diğer $K\beta$ geçiş hızlarını artırarak daha ileriki sıcaklıklarda şiddet oranlarında artışa sebep olduğu düşüncesi ile açıklanabilir. Asimetri indeksi her iki pik için de düzenli bir değişim göstermemesine rağmen, genel olarak önce bir azalmanın ardından bir artışın olduğu görülür. Pik merkezi enerjilerinde artan sıcaklıkla bir artışın olduğu görülür.

Ni için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 ve Şekil 4.16'de verilmiştir. $\sigma_{K\alpha}$ değerleri önce artan sıcaklıkla 190°C civarına kadar sabit seyrederken daha yüksek sıcaklıklarda artmaya başlamıştır. $\sigma_{K\beta}$ değerleri hemen hemen doğrusala yakın bir şekilde artma eğilimindedir. $3d^84s^2$ elektron dizilimine sahip olan Ni'nin iki yarı dolu d orbitali vardır. Bu durumda artan sıcaklık 3d-1s geçişlerine katkıda bulunabilir. Bu da $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarında artışa sebep olur. Nitekim elde edilen sonuçlar da bu yorumu doğrulamıştır. Ayrıca asimetri indeksleri incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte küçük bir artış görülmüştür. $K\alpha$ pik merkezi enerjilerinde kaymalar gözlenmiş ve artan sıcaklıkla -0,4544 ve 1,7520 eV aralığında bir değişim bulunmuştur. $K\beta$ pik enerjisi ise düzenli bir değişim göstermemiştir. FWHM değerleri sıcaklığın yükselmesi ile artmıştır. Muhtemeldir ki artan sıcaklık gauss eğrisinde az da olsa yayvanlaşmaya neden olmuştur.

$3d^74s^2$ elektron konfigürasyonuna sahip Co elementi üç tane yarı dolu d orbitaline sahiptir. $\sigma_{K\alpha}$ sıcaklık artışı ile küçük oranda bir artış göstererek 290°C'ye kadar artmış ve diğer iki yüksek sıcaklıkta azalmıştır. $K\beta$ X-ışını tesir kesiti ise 190°C'ye kadar küçük bir azalmanın ardından artış görülür. Benzer şekilde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları da benzer bir değişim gösterir (Şekil 4.17- Çizelge 4.8). Asimetri indeksi $K\beta$ için önce

artmış sonra azalmıştır ve $K\alpha$ piki için ise anlamlı bir değişim bulunamamıştır. ΔE değerleri artan sıcaklıkla artmıştır ve pik enerjisinde kaymalar görülmüştür. FWHM değerleri $K\alpha$ için hemen hemen sabit kabul edilirken $K\beta$ için önce azalmış sonra artmıştır.

Fe elementi için elde edilen sonuçlar şekil 4.18 ve çizelge 4.9'da verilmiştir. $K\alpha$ X-ışını üretim tesir kesiti başlangıçta küçük bir artışın ardından hemen hemen sabit kalır ve çok büyük bir değişim olmaz. $K\beta$ X-ışını tesir kesiti sıcaklık artışıyla artar ve 340°C 'den sonra ise küçük bir düşüş olur. K X-ışını şiddet oranı 290°C 'ye kadar belirgin bir şekilde artar ve ardından küçük bir düşüş olur. Fe, $3d^64s^2$ elektron dizilimine sahip olup, dört yarı dolu d orbitali vardır. 3d-1s geçiş hızı artan sıcaklıkla artmış olabilir. Asimetri indeksi $K\alpha$ için sıcaklıkla artma eğiliminde ve $K\beta$ için ise önce artar sonra azalır. ΔE değişimleri $K\beta$ spektrumu için $K\alpha$ 'ya nazaran daha fazladır. $K\alpha$ için 1,45-3,73 eV ve $K\beta$ için 3,10- 6,94 eV aralığındadır. FWHM değerleri $K\alpha$ karakteristiği için hemen hemen sabit kabul edilebilirken, $K\beta$ için sıcaklığın artması ile artmıştır.

Mn elementi için alınan ölçülerin değerlendirmesi Şekil 4.19 ve Çizelge 4.11'de sunulmuştur. $3d^54s^2$ elektron dizilimi ile beş yarı dolu orbitali vardır. $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ancak $\sigma_{K\beta}$ değerlerindeki artış daha fazla bulunmuştur. Bu sonuç $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarına da yansımıştır. Öncelikle ufak bir düşüşün ardından daha dik bir artış gözlenmiştir. Bunun sebebi $K\beta$ X-ışınlarındaki geçiş hızının daha üstün olmasıdır. A_s değerleri sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak her iki pik için de artmıştır. Pik merkezi enerjilerinde de değişim olmuştur ve bu değişim artma eğilimindedir. FWHM değerleri hem $K\beta$ hem de $K\alpha$ için artmıştır.

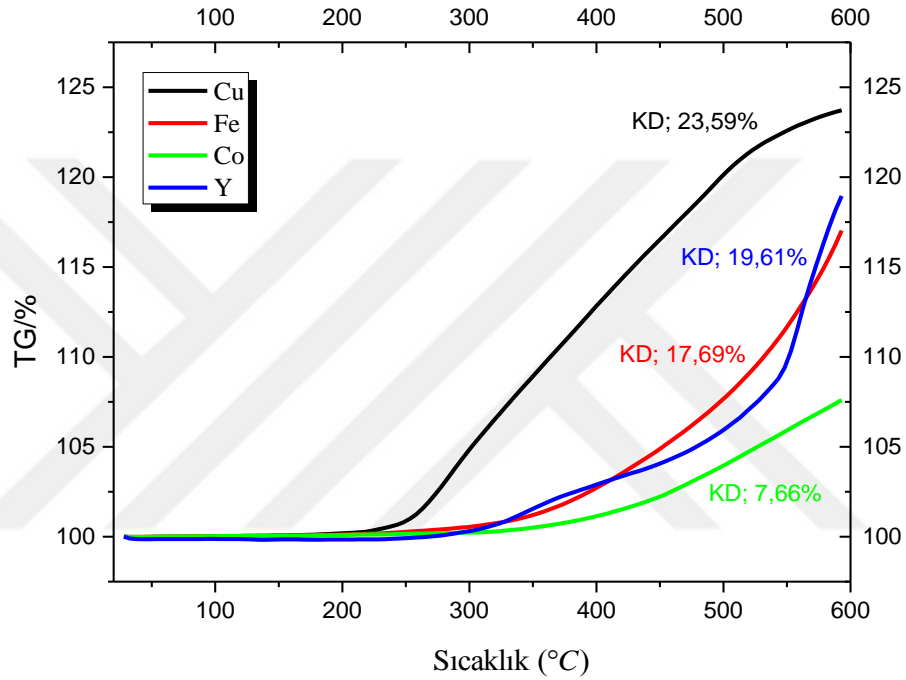
Cr elementi için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12 ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir. $\sigma_{K\alpha}$ değerleri önce artıp sonra azalmıştır. $\sigma_{K\beta}$ diğer elementlerde olduğu gibi daha çok etkilenmiş ve artan sıcaklıkla artmıştır. Bu sebeple $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları da artan sıcaklıkla beraber artmıştır. A_s değerlerinde Cr elementi için sıcaklıkla anlamlı bir ilişki

kurulamamıştır. Yine pik merkezi enerjilerinde değişim olup, FWHM değerleri her iki karakteristik için de artış göstermiştir.

Ti elementi için elde edilen bulgular Şekil 4.21 ve Çizelge 4.13'te verilmiştir. $\sigma_{K\alpha}$ değerleri bazı diğer elementlerde olduğu gibi Ti için de hemen hemen sabit kalmıştır. $\sigma_{K\beta}$ değerleri artan sıcaklıkla arttı ve 240°C civarında sabit olma eğilimine girmiştir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları da $\sigma_{K\alpha}$ değerlerinde değişimin önemli olmaması nedeniyle $\sigma_{K\beta}$ değerleri ile benzer bir trende sahiptir.

Çizelge 4.10 ve 4.14'de, bulunan K X-ışını şiddet oranları kullanılarak Cu, Ni, Co, Fe, Cr ve Ti için elde edilen 3d ve 4s, 4p elektron sayıları ve onların rölatif değişimleri verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen K X-ışını şiddet oranları, farklı elektron konfigürasyonları için MCDF hesaplamaları ile elde edilmiş sonuçlar ile karşılaştırılarak elektron popülasyonları belirlendi. “ ax^2+bx+c ” gibi bir ikinci dereceden denkleme fit edilmiş teorik şiddet oranlarından (Raj *et al.* 1999; Pawlowski 2002) faydalanarak belirtilen altı elementin 3d, 4s, 4p elektron sayıları tespit edildi. 40°C'de Saf Cu, Ni, Co, Fe, Cr ve Ti için sırasıyla $n_{3d}=9,57; 9,30; 7,48; 8,10; 5,93; 3,73$ 3d elektron sayıları elde edilmiştir. Ni için 3d elektron sayısı sıcaklık artışı ile azalmış, Cu için 3d elektronları önce artıp sonra azalmıştır. Ti, Fe ve Cr elementleri için de 3d elektron sayıları sıcaklıkla beraber azalmıştır. Co için ise 3d elektron sayısı önce artıp sonra azalmıştır.

4.3. Bazı metaller için elde edilen Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları



Şekil 4.22. Bazı metaller için hava ortamında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunenin kütesinin değişimi (KD; Kütle Değişimi)

Termogravimetrik analizde (TGA) atmosferde kontrol edilen bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Çalışmanın bu kısmında K X-ışını şiddet oranlarında diğer elementlere göre daha farklı değişim gözlediğimiz Y, Cu, Co ve Fe elementlerinin TGA sonuçları şiddet oranları ile ilişkilendirildi. Deney düzeneği vakum ortamında bulunmadığı için geçiş metallere göre seçtiğimiz numuneler artan sıcaklığın etkisi ile havadaki oksijenle tepkimeye girebilir ve oksitlenebilir. Bazı metallere üstten başlayan oksitlenme alt kısma doğru inebilir,

bütün metali bir süre sonra metalik halden oksit ya da tuz haline çevirebilir (demir ve bakırda olduğu gibi). Bu sebeple 30-600 °C aralığında numunelerin TGA ölçümleri yapılarak kütle değişimi ve oksitlenme durumları incelendi. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi en çok kütle değişimi %23,59 ile Cu metalinde olmuştur. Bunu Y ve Fe takip etmektedir. Genellikle metaller 200 °C’den sonra oksitlenmeye başlamış ve kütle artışı gözlenmiştir. Dolayısıyla bu sonuçlar K X-ışını şiddet oranlarının tespiti esnasında oksitlenme ihtimalinin de gözardı edilmemesi gerektiğini göstermektedir. Oksitlenme esnasında metallerin değerlik elektron sayılarında değişiklik olur. Bu yüzden valans elektron yapısı değişir. Şekil 4.15’te görüldüğü gibi Cu elementi için $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları 200 °C’den sonra bir artış göstermeye başlamıştır. Bu artış hem sıcaklık değişimi hem de oksitlenmenin etkisiyledir. Çünkü oksitlenme sebebiyle çiftlenmemiş 3d elektronlarının sayısı artmıştır bu durum da $K\beta$ X-ışını geçişlerinin artmasına sebep olmuştur. Aynı şekilde Şekil 4.18’de Fe için elde edilen şiddet oranları da Fe elementinin hızlı oksitlenmesinden etkilenmiştir ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları diğer elementlere nazaran daha belirgin bir artış göstermiştir ve daha sonra değerlik elektronlarından kaybettiği için azalmaya başlamıştır. Co elementi için daha az bir kütle değişimi gözlenmiştir ve az da olsa oksitlemenin etkisi şiddet oranlarına da yansımıştır (Şekil 4.17).



5. SONUÇ

Uyarma enerjisi numune sıcaklığının yüksek bir değere artırılması, elektromanyetik radyasyon ile ışınlaması veya elektriksel ark ve kıvılcıma maruz bırakılması yoluyla temin edilebilir. Yayınlanan enerji başlangıç ve son durumlar arasındaki enerji farkı ile ilgilidir. Eğer numune hem radyoaktif bir kaynak yardımıyla uyarılır hem de sıcaklığa maruz kalırsa numunenin emisyon spektrumu nasıl etkilenir? Sinyal, uyarılmış durumdaki atomların sayısına bağlı olduğundan atomik emisyon sıcaklıktaki dalgalanmalardan etkilenecektir. Sıcaklık uyarılmış ve uyarılmamış atom parçacıklarının oranı üzerine bazen çok az bazen de dramatik etkiler yapabilir. Kantitatif değerlerin ölçülmesine imkan tanıyan emisyon spektrumu sıcaklığa duyarlıdır. Çünkü seviyeler arasındaki elektron geçişleri sıcaklıktan etkilenebilir.

Bu çalışmada; 3d ve 4d geçiş metallerinin sıcaklık değişimi in-situ yapılmak suretiyle 40-400°C aralığında 50°C'lik adımlarla değiştirilerek $K\beta$ ve $K\alpha$ emisyon spektrumları elde edildi ve pik tepesi enerjileri, FWHM'ları, $K\beta$, $K\alpha$ ve tüm K pikleri altında kalan alanların durumu incelendi. Tüm numuneler için $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$, K X-ışını şiddet oranları, asimetri indeksleri, FWHM ve pik tepesi enerji kaymaları hesaplandı.

Ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak 6 geçiş metali için 3d elektronlarının sayısı; n_{3d} , 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı; $n_{4s,4p}$, başlangıç sıcaklığına kıyasla, 3d elektron sayısındaki değişim; Dn_{3d} belirlendi.

Tüm geçiş metallerinin pik alanlarının, pik tepesi enerjilerinin metallerin en düşük sıcaklıktaki değerlerinden elementin özelliğine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bazı elementlerde FWHM değerleri ile sıcaklık arasında bir ilişki kurulamazken, bazılarında sıcaklığa bağlı değişim gözlemlendi. Artan sıcaklıkla gauss eğrisinin zaman zaman yayvanlaştığı görüldü.

$K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları sıcaklığa bağlı incelendiğinde metallerin elektronik konfigürasyonuna bağlı olarak değiştiği görülmektedir. $K\alpha$ X-ışınları 2p-1s seviyeleri arasındaki geçişlerden doğar. Bağlanma enerjisi büyük olması sebebiyle uyguladığımız sıcaklık bu geçişlere çok büyük bir katkı sağlayamayacaktır. Bu yüzden genel olarak $K\alpha$ X-ışını tesir kesiti sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmemektedir. $K\beta$ X-ışınları ise 4s, 4p, 3d, 4d -1s geçişlerinden kaynaklandığı için daha düşük bağlanma enerjisi ve daha fazla geçiş barındırdığı için $K\beta$ X-ışını tesir kesitinde artışın ya da değişimin daha fazla olması beklenmektedir. Elde edilen sonuçlarda genel olarak bu beklenti karşılanmış $K\beta$ geçişleri daha fazla sıcaklık artışından etkilenmiş ve bu şiddet oranlarına yansımıştır. Ayrıca metaller için yapılan TGA analizi ile ölçüler esnasında hava ortamında bulunan metallerin oksitlenme ihtimalleri araştırıldı. Cu, Fe, Co ve Y elementleri için yapılan analizler sonucu metallerin çalışılan sıcaklık aralığında az da olsa oksitlendiğini ve bu durumun $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarında sıcaklık değişimine ek olarak bir etki gösterdiği belirlenmiştir.

Yapılan literatür taraması sonucunda 3d ve 4d geçiş metallerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ve XRF parametreleri üzerine sıcaklığın etkisinin in-situ olarak incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen bulguların başka çalışmaların sonuçları ile kıyaslanması mümkün olmamıştır.

KAYNAKLAR

- Arndt E., Brunner G., Hartmann E., 1982, $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for x-ray production in 3d elements by photoionisation and electron capture. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 15, L887–L889.
- Aylikci, N.K., Tiraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Cengiz, E., Apaydin, G., 2010. Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in Zn_xCo_{1-x} alloys. Chemical Physics Letters, 484, 368-373.
- Aylikci, N.K., Tiraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Eskil, M., Cengiz, E., 2010. Alloying effect on K X-ray intensity ratios, K X-ray production cross-sections and radiative Auger ratios in superalloys constitute from Al, Ni and Mo elements. Chemical Physics, 475, 135-140.
- Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff R. Wedell, H. Wolff, 2006. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag, 899 p, Heidelberg.
- Betteridge, W., Heslop, J., 1974, The Nimonic Alloys, and Other Nickel-Base High-Temperature Alloys, New York. 29.
- Bourourou Y., Beldi L., Bentría B., Gueddouh A., Bouhafs B., 2014. Structure and magnetic properties of the 3d transition-metal mono-borides TM–B (TM=Mn, Fe, Co) under pressures. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 365, 23-30.
- Brunner G., Nagel M., Hartmann E., Arndt E., 1982, Chemical sensitivity of the $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio for 3d elements. . Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 15, 4517–4522.
- Büyükkasap E., Küçükönder A., Şahin Y., Erdoğan H., 1993, $K\beta/K\alpha$ intensity ratios following radioactive decay and photoionization. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 186, (6), 471-475.
- Campbell J.L., 2001, Non-monotonic behaviour of the $K\beta_2/K\beta_1$ x-ray intensity ratio in the atomic number region $40 \leq Z \leq 50$. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 34, 3543–3553.
- Dağıstanlı H., Mutlu R.H., 2012, Effect of external pressure on the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of 3d metals. Radiation Physics and Chemistry, 81, 3,240-241.
- Dağıstanlı H., Mutlu R.H., 2012, Effect of the crystal structure on the X-ray intensity ratios of 3d metals. Radiation Physics and Chemistry, 81, 7, 796-797.
- Dogan M., Cengiz E., Dilber G., 2014. K shell X-ray fluorescence parameters of Co, Ni, Cu and Zn in phthalocyanine complexes, Radiation Physics and Chemistry, 101, 30-35.
- Doğan O., Bacaksız E., Alloying effects on $K\beta/K\alpha$ intensity ratios and electrical properties in $Cd_{1-x}Zn_xS$ semi-conductor alloys. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 95, 1, 15, 133-139.
- Doğan O., Bacaksız E., Alloying effects on $K\beta/K\alpha$ intensity ratios and electrical properties in $Cd_{1-x}Zn_xS$ semi-conductor alloys. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 95, 1, 15, 133-139
- Durdağı S., 2013, Effect of applied external magnetic field on the L X-ray emission line structures of the lanthanide elements, Radiation Physics and Chemistry, 92, 1-7.
- Erdoğan M., 2001, (çeviri), Malzeme Bilimi ve Muhendislik malzemeleri, Nobel Yayın

Dağıtım.

- Ertuğrul M., Söğüt Ö., Şimşek Ö., Büyükkasap E., 2001, Measurement of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements in the range $22 \leq Z \leq 69$ at 59.5 keV. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34, 909–914.
- Ertuğrul M., Şimşek Ö., 2002, Measurement of $K\beta_2/K\beta_1$ and $K\beta_2/K\alpha_1$ relative intensities with ^{57}Co for heavy elements. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35, 601–604.
- Fen ve Mühendislik için Fizik I, Serway-Beichner, Çeviri Editörü: Kemal ÇOLAKOĞLU, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- Gamblin S.D., 2001, Metal K beta X-ray emission spectra of first row transition metal compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113, 2-3, 179-192.
- Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn J.K., Levring, H., 2001, X-ray absorption in matter, Reengineering XCOM, *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 23–24.
- Glasser, O., and Conrad, W., 1993. Rontgen and the early history of the Rontgen rays. Norman Publishing, 494 p, San Francisco.
- Görgülüer Ö., 2009, 3d geçiş elementleri ve bileşiklerinin sinkrotron ışını ve parçacık ile uyarılması sonucu gerçekleştirilen reaksiyon süreçlerinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, doktora tezi, İstanbul.
- Grieken REV. and Markowicz. A. A., 1993. Handbook of X-Ray Spectrometry Methods and Techniques. *Practical Spectroscopy Series*, 14, Marcel Dekker, Inc, 704, New York, USA.
- Han, I., Demir, L., 2010. Effect of annealing treatment on $K\beta$ -to- $K\alpha$ intensity ratios of 3d transition-metal alloys. *Physical Review A*, 81, 062514.
- Hölzer G., Fritsch M., Deutsch M., Härtwig J., Förster E., 1997, $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of 3d transition metals. *Physical Review A*, 56, (6), 4554–4568.
- Hubbell J.H., Trehan, P.N., Singh N., Chand B., Mehta D., Garg M.L., Garg R.R., Singh S., Puri S., 1994, A Review, Bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell X-ray fluorescence yields, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, (2), 339–364.
- Jankowski K., and Polasik M., 1989, On the calculation of $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 22, 2369–2376.
- Jonnard P., Giorgi G., Bonnelle C., 2002. Experimental and theoretical K X-ray spectra of manganese. *Physical Review A*, 65, 3, 032507.
- Kaçal M.R., 2014, Measurement of L3 subshell absorption jump ratios and jump factors for high Z elements using EDXRF technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 100, 80-84.
- Kalaycı, Y., Aydınuraz, A., Tugluoglu, B., Mutlu, R.H., 2007. Valence electronic structure of Ni in Ni-Si alloys from relative K X-ray intensity studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 255, 438-440.
- Kawai J., Ohta M., Konishi T., 2005, Chemical effects in high-resolution Nickel $K\alpha$ X-ray fluorescence spectra. *Analytical Sciences*, 21, 865–868.
- Kawai J., Suziki C., Adachi H., Konishi T., Gohshi Y., 1994, Charge-transfer effect on the linewidth of Fe Ka x-ray fluorescence spectra. *Physical Review B*, 50, (16), 348–354.
- Krause M.O., Nestor CV., Sparks CJ and Ricci E., 1978, X-Ray Fluorescence Cross Sections for K and L X Rays of the elements, Oak Ridge Report ORNL-5399.

- Küçükönder A., Söğüt, O., Büyükkasap, E., Küçükönder E., Cam H., 2003, $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratios for bromine and iodine compounds. *X-Ray Spectrometry*, 32, 60–63.
- Küçükönder A., Büyükkasap E., Yılmaz R., Şahin Y., 1999, Chemical Effects on the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios in First-row Transition Element compounds. *Acta Physica Polonica A*, 95,243-250.
- Küçükönder A., Söğüt Ö., Sümbül F., Büyükkasap E., 2006, $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios in calcium and potassium compounds. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270, (3) 695–698.
- Küçükönder A., Şahin Y., Büyükkasap E., Kobya A., 1993, Chemical effects on $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratios in coordination compounds of some 3d elements. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26,101–105.
- Küçükönder A., Şahin Y., Büyükkasap E., 1992, Dependence of the $K\beta/K\alpha$ intensity ratio on the oxidation state. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 170, (1), 125-132.
- Michael E., Henry Mc., Laughlin D.E., 2014, *Magnetic Properties of Metals and Alloys Physical Metallurgy (Fifth Edition)*,1881-2008.
- Mukoyama T., Kaji H., Yoshihara K., 1986. Chemical Effect on the K X-Ray-Intensity ratios for 4d transition-metals. *Physics Letters A*, 118, 1, 44-46.
- Mukoyama T., Taniguchi K., Adachi H., 2000, Variation of $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratios in 3d elements. *X-Ray Spectrometry*, 2000, 29, 426–429.
- Özdemir, Y., 2002. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Pang Q., Long L., Zhang C.L., Wei X.M., Song Y.L., 2015. Structural, electronic and magnetic properties of 3d transition metal atom adsorbed germanene: A first-principles study, *Materials Chemistry and Physics*, 160, 96-104.
- Pawłowski F., Polasik M., Raj S., Padhi H.C., Basa D.K., 2002, Valence electronic structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratio studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 195, 367–373.
- Perişanoğlu U., and Demir L., 2015. A study of K shell X-ray intensity ratios of Ni_xCr_{1-x} alloys in external magnetic field and determination of effective atomic numbers of these alloys. *Radiation Physics and Chemistry* 110, 119–125.
- Polasik M., 1998, Influence of changes in the valence electronic configuration on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ x-ray intensity ratios of 3d transition metals. *Physical Review A*, 58, (3), 1840–1845.
- Porikli S., Demir D., Kurucu Y., 2008, Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratio and lineshape with the effects of external magnetic field and chemical combination. *The European Physical Journal D*, 47, 315–323.
- Raghavaiah C.V., Rao N.V., Murty G.S.K., Rao M.V.S.C., 1992, $K\beta/K\alpha$ ratios and chemical effects in partially filled 3d-shell elements. *X-Ray Spectrometry*, 21, 239–243.
- Raj S., Dhal B.B., Padhi H.C., Polasik M., 1998, Influence of solid-state effects on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ x-ray intensity ratios of Ni and Cu in various silicide compounds. *Physical Review B*, 58, (14), 9025-9029.
- Raj S., Padhi H.C., Polasik M., Basa D.K., 1999, Charge transfer studies in V_3Si , Cr_3Si

- and FeSi. Solid State Communications, 110, 275–279.
- Raj S., Padhi H.C., Basa D.K., Polasik M., Pawłowski F., 1999, $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratio studies on the changes of valence electronic structures of Ti, V, Cr, and Co in their disilicide compounds. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 152, 417-424.
- Raj S., Padhi H.C., Palit P., Basa D.K., Polasik M., Pawłowski F., 2002, Relative K x-ray intensity studies of the valence electronic structure of $3d$ transition metals. Physical Review B, 65, 193105, 1–3.
- Raj S., Padhi H.C., Polasik M., Pawłowski F., Basa D.K., 2001, $K\beta$ -to- $K\alpha$ x-ray intensity ratio studies of the valence electronic structure of Fe and Ni in $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ alloys. Physical Review B, 63, 073109, 1–4.
- Raj S., Padhi H.C., Raychaudhury P., Nigam A.K., Pinto R., Polasik M., Pawłowski F., Basa D.K., 2001, Valence electronic structure of Mn in undoped and doped lanthanum manganites from relative K X-ray intensity studies. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 174, 344–350.
- Sarode P.R., 1993, Effects of chemical combination on X-ray $K\alpha$ emission spectra of chromium. X-Ray Spectrometry, 22, 138–144
- Saydam M., Aksoy C., Cengiz E., C. Alaşalvar, Tıraşoğlu E., G. Apaydın, 2012, Determination of K shell fluorescence cross-section and $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for Fe, Se, Te, FeSe, FeTe and TeSe. Radiation Physics and Chemistry, 81, 12, 1837-1841.
- Scofield, J.H., 1973, Theoretical photoionization cross-section from 1-1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-51326.
- Scofield, J.H., 1974, Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-94550 Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 121–137.
- Segre, E., 1980. From X-rays to quarks: Modern physicists and their discoveries. W.H. Freeman & Co., 352 p, New York.
- Söğüt Ö., Büyükkasap E., Erdoğan H., 2002, Chemical-effect variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios in 3d elements. Radiation Physics and Chemistry, 64, 343-348
- Söğüt Ö., Seven S., Baydaş E., Büyükkasap E., Küçükönder A., 2001, Chemical effects on $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce compounds and total mass attenuation coefficients of Fe and Cu. Spectrochimica Acta Part B, 56, 1367-1374.
- Söğüt Ö., Büyükkasap E., Küçükönder A., Ertuğul M., Şimşek Ö., 1995, Alloying Effect on $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios in $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ and $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}$ Alloys. Applied Spectroscopy Reviews, 30, (3), 175 – 180.
- Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği, Pegem A Yayıncılık, Erzurum, 248.
- Xu X., Xiao P., Xiong X., Huang B., 2009, Effects of Ni catalyzer on growth velocity and morphology of SiC nano-fibers. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19, 1146-1150.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum'da doğan Esra KAVAZ ilköğrenimini Mimar Sinan İlkokulu ortaöğrenimini Yahya Kemal Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Erzurum Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen görevine devam etmektedir. Doktora çalışmasını "3d ve bazı 4d geçiş metallerinin K X-ışını şiddet oranlarının ve XRF parametrelerinin sıcaklığa bağlı incelenmesi" isimli teze Haziran 2016'da tamamladı. 2010-2015 yılları arasında TÜBİTAK 2211- Yurtiçi Doktora Bursu ile ödüllendirilmiştir.